

SÉRIE A, N° 1602

N° D'ORDRE :

N° 2468

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Michel MAGAT

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LE SPECTRE RAMAN ET LA
CONSTITUTION DE L'EAU LIQUIDE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **21 JANV** 1936 devant la Commission d'examen

MM. J. PERRIN..... *Président.*

COTTON.....
E. DARMOIS..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1936



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549904_0011

SÉRIE A, N° 1602

N° D'ORDRE :

N° 2468

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Michel MAGAT

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LE SPECTRE RAMAN ET LA
CONSTITUTION DE L'EAU LIQUIDE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTE.

Soutenues le **1936** devant la Commission d'examen

MM. J. PERRIN.....	<i>Président.</i>
COTTON.....	{ <i>Examineurs.</i>
E. DARMOIS.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1936

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

<i>Professeurs honoraires</i>	{	H. LE CHATELIER.	LÉON BRILLOUIN.	AUGER.
		H. LEBESGUE.	GOURSAT.	BLAISE.
		A. FERNBACH.	WALLERANT.	DANGEARD.
		A. LEDUC.	GUILLET.	JANET.
		Émile PICARD.	PÉCHARD.	LESPIEAU.
		Rémy PERRIER.	FREUNDLER.	MARCHIS.
				E. VESSIOT.

PROFESSEURS

G. BERTRAND.....	† Chimie biologique.	M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.
M. CAULLERY.....	† Zoologie (Évolution des êtres organisés).	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
G. URBAIN.....	† Chimie générale.	ROBERT-LÉVY....	Zoologie.
Émile BOREL.....	† Calcul des probabilités et Physique mathématique	F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
Jean PERRIN.....	† Chimie physique.	Henri VILLAT.....	† Mécanique des fluides et applications.
H. ABRAHAM.....	† Physique.	Ch. JACOB.....	† Géologie.
E. CARTAN.....	† Géométrie supérieure.	P. PASCAL.....	† Chimie minérale.
M. MOLLIARD.....	† Physiologie végétale.	M. FRÉCHET.....	† Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
L. LAPICQUE.....	† Physiologie générale.	E. ESCLANGON....	† Astronomie.
A. COTTON.....	† Recherches physiques.	M ^{me} RAMART-LUCAS	† Chimie organique.
J. DRACH.....	† Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	H. BEGHIN.....	† Mécanique physique et expérimentale.
Charles FABRY....	† Physique.	F. FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
Charles PÉREZ....	† Zoologie.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
Léon BERTRAND..	† Géologie structurale et géologie appliquée.	De BROGLIE.....	† Théories physiques.
P. PORTIER.....	† Physiologie comparée.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
E. RABAUD.....	† Biologie expérimentale.	P. JOB.....	Chimie générale.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
Paul MONTEL.....	† Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	PRENANT.....	Zoologie.
P. WINTREBERT..	† Anatomie et histologie comparées.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
L. BLARINGHEM..	† Botanique.	BOHN.....	Zoologie (P. C. B.).
O. DUBOSQ.....	† Biologie maritime.	COMBES.....	Botanique.
G. JULIA.....	† Application de l'analyse à la Géométrie.	GARNIER.....	Calcul différentiel.
C. MAUGUIN.....	† Minéralogie.	PÈRES.....	Mécanique des fluides.
A. MICHEL-LÉVY.	Pétrographie.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. B.).
H. BÉNARD.....	† Mécanique expérimentale des fluides.	LAUGIER.....	Physiologie générale.
A. DENJOY.....	† Calcul différentiel et calcul intégral.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
L. LUTAUD.....	† Géographie physique et géologie dynamique.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
Eugène BLOCH....	† Physique théorique et physique céleste.	G. RIBAUD.....	† Hautes températures.
G. BRUHAT.....	Physique.	CHAZY.....	† Mécanique rationnelle.
E. DARMOIS.....	Physique.	GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
A. DEBIERNE.....	† Radioactivité.	CROZE.....	Physique.
A. DUFOUR.....	† Physique. (P. C. B.).	DUPONT.....	† Théories chimiques.
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	LANQUINE.....	Géologie.
A. GUILLIERMOND.	† Botanique (P. C. B.).	VALIRON ..	Mathématiques.
		BARRABÉ.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
		MILLOT.....	Zoologie (P. C. B.).
		F. PERRIN.....	Théories physiques.
		VAVON.....	Chimie organique.

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



A MESSIEURS LES PROFESSEURS

P. LANGEVIN, Ed. BAUER

A MES PARENTS

A MA FEMME

RECHERCHES SUR LE SPECTRE RAMAN ET LA CONSTITUTION DE L'EAU LIQUIDE

Par MICHEL MAGAT

INTRODUCTION

Historique de l'effet Raman de l'eau et des solutions aqueuses.

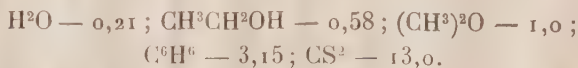
L'eau a été une des premières substances dont on ait étudié le spectre Raman. C'est I. Ramakrishna Rao (1) qui le premier a trouvé dans l'eau vers $3\,400\text{ cm}^{-1}$, une large bande qui se retrouve un peu déplacée dans la glace. Kohlrausch et Dadiou (2) ont montré que cette bande était double. Ganesan et Venkateswaren (3) ont étudié l'eau liquide, la glace et les solutions électrolytiques. Ils ont trouvé que la bande $3\,400$ est triple dans l'eau liquide ($3\,610$, $3\,448$ et $3\,200\text{ cm}^{-1}$). Les trois bandes se recouvrent, celle du milieu étant la plus intense. A côté de ces bandes intenses, ces auteurs ont trouvé deux bandes faibles vers $2\,350$ et vers $5\,550\text{ cm}^{-1}$, résultats qui n'ont pas été confirmés depuis. La structure triple de la bande $3\,400\text{ cm}^{-1}$ a été encore obtenue par Specchia (4), par Brunetti et Ollano (5), Segré (6), Bolla (7), Cabannes et de Riols (8), Hatley et Dixon Calihan (9), Kinsey (10), Ellis (10 a), par contre Gerlach (11), Pringsheim et Schlivitsch (12), Hulubei et Cauchois (13), Hulubei (14), Meyer (15), da Silveira (16), Cabannes et Rousset (17) et nous-même (à basse température) (18), l'avons trouvée

double. De même, contrairement au résultat de Ganesan et Vankateswaren G. B. B. M. Sutherland (19) n'observe dans la bande correspondante de la glace à -183°C . que deux composantes 3 090 et 3 135 cm^{-1} . Cabannes et de Riols (8) trouvent vers 0°C . deux bandes 3 158 et 3 376 cm^{-1} . Sur l'influence de la température et des électrolytes, les résultats des différents auteurs concordent entre eux. Une augmentation de la température aussi bien qu'une addition d'électrolytes conduisent à un léger déplacement des maxima vers les grandes fréquences; en même temps la composante 3 200 cm^{-1} devient plus faible et les deux bandes se rétrécissent. Ces résultats ont été obtenus aussi bien par Rao (20) que par Gerlach (11), Pringsheim et Slivitsch (12). Meyer (15), Carrelli, Pringsheim et Rosen (21), Embirikos (22), Hatley et Dixon Callihan (9) et Hollaender et Williams (23). On trouve aussi quelques indications moins précises dans un travail antérieur de ces mêmes auteurs (24).

D'autres bandes ont été découvertes beaucoup plus tard. Ce n'est qu'en 1932 que Bauer et Silveira (16, 16 a) ont trouvé une bande fondamentale à 1 650 cm^{-1} et en 1933 que Bolla (7) et Magat (18) ont obtenu toute une série de bandes nouvelles, qui complète notre connaissance du spectre Raman de l'eau liquide.

Il est naturel de se demander d'où proviennent les divergences des résultats relatifs à la bande 3 400, et le retard apporté à la découverte des bandes faibles. Il y a en réalité toute une série de difficultés expérimentales qu'on a été très long à surmonter.

1) Le pouvoir diffusif de l'eau est très faible, beaucoup plus faible que celui d'autres liquides, comme le montrent les données suivantes de Krishnan (25 a).



On est donc conduit à des temps de pose très prolongés, d'où résulte que le fond continu de la lampe à mercure, diffusé par les poussières contenues dans le liquide, apparaît d'une façon très intense. Il suffit pour éviter cet inconvénient d'ultrafiltrer l'eau et les solutions (16, 16 a) et d'affaiblir le fond continu de la lampe à l'aide d'un filtre absorbant.

2) Il est très difficile de trouver une raie excitatrice convenable. La plupart des raies du mercure sont fort incommodes :

a) Si l'on excite avec la raie $4\,358$, le groupe des bandes vers $3\,400\text{ cm}^{-1}$ tombe juste au minimum de sensibilité de la plupart des plaques rapides. D'autre part, la bande $1\,650$ se trouve recouverte par la bande $3\,400$ excitée par la raie $4\,046\text{ Å}$. Il faut donc supprimer complètement celle-ci. De plus le fond continu de la lampe à mercure se termine justement dans la région des bandes de l'eau. Il en résulte sur les clichés une dissymétrie des intensités compliquant l'interprétation.

b) La raie $4\,046\text{ Å}$ est inutilisable, d'abord à cause de la superposition des bandes $3\,400$ avec la bande $1\,650\text{ cm}^{-1}$ excitée par $4\,358\text{ Å}$, et surtout à cause de la superposition de la bande $3\,400$ excitée par $4\,046\text{ Å}$ et de la bande $3\,200\text{ cm}^{-1}$ excitée par la raie plus faible $4\,070\text{ Å}$.

c) Le triplet de $3\,660\text{ Å}$ est à rejeter parce que ses composantes ont des intensités comparables.

d) La raie de résonance $2\,537\text{ Å}$ exige l'emploi d'un filtre de chlore, pour dégager la bande $1\,650$ qui est située très près du groupe $2\,652$ du mercure, ce qui ne réussit jamais complètement ; et de plus, pour identifier les bandes faibles, ce qui présente une grande difficulté dans cette région, où le spectre du mercure possède toute une série de raies assez intenses.

e) Rao (25) recommande la raie $2\,894\text{ Å}$, qui est assez commode, mais faible, et a été peu employée jusqu'à présent.

Les lampes à Hélium ne paraissent pas encore assez intenses.

3) Un autre point très important est la température de l'eau. La plupart des chercheurs, sauf ceux qui ont étudié spécialement l'influence de la température, négligent de l'indiquer. Or, comme nous le verrons plus tard, la bande $3\,600\text{ cm}^{-1}$ apparaît à haute température. D'ailleurs ce sont surtout les chercheurs travaillant dans les pays chauds (Indes, Italie) qui ont insisté sur sa présence.

Le spectre Raman de la vapeur d'eau a été étudié par Daure et Kastler (26), qui ont observé une seule raie fine à $3\,655\text{ cm}^{-1}$. Ce résultat a été confirmé par Johnston et Walker (27), qui ont encore observé une raie vers 984 cm^{-1} (résultat douteux), par Rank (28) qui trouve une bande très faible vers $3\,804\text{ cm}^{-1}$ et par Cabannes et de Riols (8), qui retrouvent dans le spectre de la vapeur une raie située à $1\,648\text{ cm}^{-1}$, correspondant à la bande trouvée par Silveira et Bauer dans l'eau liquide.

La polarisation de toutes les bandes a été étudiée par Cabannes et Rousset (17) et plus récemment par Cabannes et de Riols (8) avec des résultats un peu différents.

Le spectre Raman de la vapeur d'eau lourde a été étudié par Rank, Larsen et Bordner (29) qui trouvent les fréquences $2\,666 \pm 3\text{ cm}^{-1}$ correspondant à la molécule D^2O et $2\,718 \pm 3\text{ cm}^{-1}$ provenant de la molécule HDO . Wood (31) observe dans l'eau lourde liquide les bandes $2\,517$ (D^2O), $2\,623$ et $3\,500\text{ cm}^{-1}$ (HDO). Mais comme il n'avait obtenu dans l'eau ordinaire qu'une seule bande $3\,415$, on peut s'attendre à un dédoublement de la fréquence $2\,517$ de D^2O .

CHAPITRE PREMIER

Dispositifs expérimentaux mesure et discussion des clichés.

1. **Expériences dans le visible.** — Dans le domaine visible nous avons utilisé le dispositif de Wood (31). Le tube, où se trouve le liquide à étudier, est placé dans un triple manchon : d'abord une couche d'air qui favorise les réflexions totales, puis le filtre liquide ; enfin le réfrigérant. La circulation de l'eau était réglée de façon qu'elle sortit à la température d'environ 20° C. De part et d'autre de l'appareil se trouvaient deux lampes à mercure Gallois (220 V et 2 A). Le tout était entouré de miroirs en argent. Une série d'écrans éliminait la lumière réfractée et le tube d'expériences était noirci à la manière habituelle. Il contenait environ 250 cm³ de substance. Il avait un diamètre de 5 cm, diaphragmé à 1,2 cm. Entre la sortie du tube et la fente du spectrographe était placée une lentille de distance focale de 17 cm.

Le spectrographe, déjà utilisé par Silveira, était du type Bouty-Cojan ; il avait une dispersion satisfaisante (32,2 Å/mm. vers 4 550 Å ; 46,5 Å/mm. vers 4 950 Å), son objectif de chambre avait été remplacé par celui d'un épidiastroscope Zeiss ouvert à $f/4,5$ et de 30 cm. de foyer. Nous avons travaillé d'habitude avec une fente de 20 μ , mais parfois nous avons dû l'augmenter jusqu'à 30 et même 40 μ . Pour les comparaisons de largeur des bandes, nous n'avons utilisé que des plaques faites avec la même ouverture de fente. Nous n'avons pas tenu compte de la variation de température de la pièce, parce que la largeur des bandes et l'indétermi-

nation des maxima étaient plus grandes que les erreurs provenant de la variation de la dispersion avec la température, qui était très faible.

Nous avons utilisé comme raie excitatrice la raie $4\,358\text{ \AA}$, que nous isolions du reste du spectre à l'aide d'un filtre constitué par une solution de bleu Victoria B (0 g. 6 par litre d'alcool absolu) sous une épaisseur de 1 cm. L'avantage du bleu Victoria B est d'avoir un maximum net de transparence au voisinage du triplet de mercure ($4\,358$, $4\,347$ et $4\,339\text{ \AA}$) et d'éliminer par conséquent toute radiation parasite, surtout le fond continu de la lampe, ce qui permet des temps de pose assez longs pour obtenir des bandes extrêmement faibles. D'autre part, les incertitudes provenant de la présence de plusieurs raies excitatrices sont absolument exclues. Malheureusement il absorbe notablement la raie $4\,358$ elle-même (environ 60 0, 0 dans notre dispositif) et cette absorption devient de plus en plus grande à mesure que le bleu Victoria B est décomposé par la radiation ultra-violette. Il faut le remplacer toutes les 12 heures et recourir à des temps de pose très longs.

Dans un cas, pour la solution de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ diluée, nous avons été obligés d'exciter par la raie verte du mercure $5\,460\text{ \AA}$, toutes les radiations de longueur d'onde plus courte donnant lieu à une fluorescence. Nous avons alors employé comme filtre une solution aqueuse de 0,15 g./litre de vert malachite et de 0,3 g./litre de tartrazine.

Nous avons utilisé les plaques Ilford Golden-Isozenith (H. et D. 1400). Pour la solution de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ diluée nous avons pris la plaque Ilford Hypersensitive, très sensible à l'orange (H. et D. 8000). M. Arnulf, de l'Institut d'Optique a bien voulu établir pour nous les courbes de sensibilité de ces plaques, ce qui est nécessaire aussi bien pour la comparaison des intensités que pour la discussion de l'existence de la bande d'eau à $3\,600\text{ cm}^{-1}$ (cf. notre publication au *Journal de Physique* (18)).

Le tube à liquide, de même que le reste de l'appareil, était en verre Pyrex. La lumière diffusée par le verre n'arrivait pas dans le spectrographe. D'autre part, Rank (32) a étudié le spectre Raman du Pyrex et trouvé deux bandes : l'une à 400 cm^{-1} (150 cm^{-1} de largeur), l'autre à 780 cm^{-1} (environ 50 cm^{-1} de largeur); aucune d'elles ne se retrouve sur nos clichés.

2. Expériences dans l'ultra-violet. — Dans l'ultra-violet nous nous sommes servis d'un spectrographe Hilger E_2 , avec des plaques Ilford Golden-Isozenith et Ilford Monarch, qui sont plus sensibles, tout en possédant un grain plus fin.

Le dispositif expérimental était encore un dispositif de Wood, mais avec un seul brûleur (110 V. 5 A). Le tube à liquide en quartz était soudé à un manchon rempli de chlore sous pression servant de filtre à lumière. Il avait un diamètre de 4 cm., diaphragmé à 1 cm. 2 et contenait environ 150 cm^3 de liquide.

Les miroirs étaient en aluminium, dont le pouvoir réflecteur pour l'ultra-violet est beaucoup plus élevé que celui de l'argent (53 o/o contre 33 o/o). Pourtant ils n'ont pas donné entière satisfaction parce qu'ils se couvraient très vite d'une couche d'oxyde, exigeant un polissage très fréquent. (Il est préférable d'employer des miroirs chromés, quoique le pouvoir réflecteur du chrome soit plus petit, 32 o/o).

L'ensemble des appareils, brûleur, tube à liquide avec filtre, et miroirs, était plongé dans un bassin rempli d'eau distillée ⁽¹⁾ qui servait de thermostat. Celui-ci pouvait être chauffé par une spirale de nichrome et refroidi par un serpent de cuivre. D'habitude, pour les températures élevées, on utilisait à la fois les deux dispositifs, en réglant le débit de l'eau de manière qu'en absence de thermo-régulateur la tem-

(1) On est forcé de prendre cette précaution parce que dans l'eau de ville le brûleur se couvre bientôt d'une couche assez épaisse de carbonate et devient opaque pour l'ultra-violet.

pérature se tienne automatiquement à 2° environ au-dessus de la température d'expérience. Celle-ci était réglée ensuite par un thermo-régulateur à mercure. Cette double précaution était nécessaire afin de pouvoir laisser l'appareil fonctionner sans surveillance pendant la nuit. Dans le but que nous nous proposons une précision de $\pm 2^{\circ}$ pour la température nous suffisait amplement.

3. Provenance des substances étudiées. Concentration des solutions. Filtration. — Les corps chimiques que nous avons utilisés étaient des préparations *pour analyse* de Poulenc. L'eau étudiée était bidistillée au laboratoire dans du Pyrex, distillation très lente au-dessus d'une solution de permanganate. Les solutions saturées ont été préparées comme d'habitude à une température légèrement plus élevée. Elles furent bien agitées et laissées en contact avec le sel au moins pendant 48 heures. La concentration des solutions saturées a été prise dans le Landolt-Börnstein, sauf celle du $\text{Th}(\text{NO}_3)^4$ que nous avons tirée de l'œuvre de Seidell sur les solubilités. La concentration des solutions diluées a été déterminée par analyse chimique.

Tous les liquides étaient ultra-filtrés directement dans les cuves d'expériences à travers une membrane de collodion, soigneusement lavée pendant 10 jours à l'eau distillée ; nous avons préparé une membrane pour chaque solution d'électrolyte ; Silveira (33) avait déjà indiqué les avantages de ce procédé, qui permet d'éliminer toute trace de poussière, c'est-à-dire de rendre le liquide optiquement vide. Le fond continu se trouve réduit au minimum.

4. Détermination des longueurs d'onde. — Chaque spectre Raman était encadré de deux spectres de l'arc au fer, auxquels on le comparait à l'aide d'un comparateur, en interpolant toujours entre deux raies de fer étroites et proches. On répétait la mesure plusieurs fois en différents points de la raie et l'on prenait la valeur moyenne.

5. **Microphotométrie. Analyse des courbes microphotométriques.** — Pour l'étude de l'eau, les spectres ont été analysés avec un microphotomètre enregistreur Lambert-Chalonge qui a été obligeamment mis à notre disposition au Laboratoire de Recherches Physiques à la Sorbonne. Pour les solutions, nous avons utilisé un microphotomètre enregistreur Zeiss, dont les indications ne sont pas rigoureusement proportionnelles à la transparence des clichés mais qui nous suffisait, car nous ne cherchions que la variation des rapports des intensités des bandes dans des solutions différentes.

Nous avons fait l'analyse des courbes microphotométriques en supposant que les bandes Raman sont symétriques et peuvent être représentées par des courbes en cloches parfaites, ce qui n'est pas toujours le cas, comme l'ont montré les expériences très soignées de Steiner et Epstein (34). Il n'existe pas de méthode générale et rigoureuse pour décomposer une courbe quelconque en une série de courbes en cloche. Les seules indications que nous avons trouvées sur cette question excessivement importante sont les travaux de Schellenberg (35) et Lonn (36). On peut d'après Schellenberg décomposer chaque courbe d'une façon univoque en courbes en cloche par le procédé suivant : en commençant du côté des petites longueurs d'onde, on suit la courbe jusqu'à l'instant où elle commence à dévier nettement de la forme théorique. On la quitte alors et l'on dessine une courbe hypothétique, symétrique de la courbe initiale. La différence entre cette courbe hypothétique et le contour du groupe de bandes forme le point de départ d'une nouvelle courbe en cloche, qui correspondrait à la seconde bande, et ainsi de suite jusqu'à ce qu'on arrive au bout du groupe. Ce procédé graphique présente à notre avis un certain caractère d'arbitraire car il prend le point où le contour commence à dévier d'une courbe de Gauss comme sommet d'une courbe composante. Un autre procédé de décomposition a été proposé récemment par Rao (37) qui, pour analyser les bandes de

l'eau, admet l'hypothèse fort invraisemblable que la bande $3\,200\text{ cm}^{-1}$ ne change pas de place depuis la glace jusqu'à l'eau liquide à 98°C . La décomposition devient alors très facile, mais la valeur des résultats est fort contestable. Une méthode plus correcte consiste à déterminer à partir de quelques points du contour total, choisis de façon à exclure l'influence des bandes voisines, les constantes de la courbe



Fig. 1.

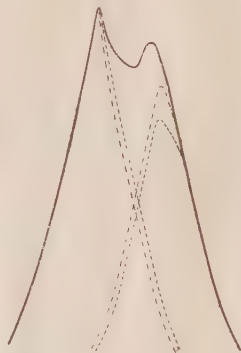


Fig. 2.

- courbe corrigée.
 - - - décomposition graphique.
 — · — décomposition numérique.

de Gauss interprétant la première bande, puis de construire le reste de la courbe à l'aide de ces constantes. La différence entre la courbe observée et la courbe calculée permet d'évaluer les constantes de la seconde courbe et ainsi de suite. Nous avons employé cette méthode pour l'analyse des bandes de l'eau en fonction de la température. Pour déterminer l'influence des électrolytes nous avons employé un procédé graphique analogue à celui de Schellenberg ⁽¹⁾. Il a ses défauts,

(¹) Cette méthode était acceptable étant donnée la forme simple des courbes microphotométriques étudiées dans ce cas. Elle ne saurait être généralisée.

mais il permet, si on l'applique constamment, de donner des valeurs relatives avec une assez bonne approximation. On verra sur la figure 1 une courbe microphotométrique originale, puis, figure 2. la même courbe après correction et après soustraction du fond continu, enfin celle-ci décomposée par la méthode numérique et la méthode graphique. On voit que les différences ne sont pas très importantes.

D'ailleurs l'emploi de la méthode numérique conduirait à donner aux valeurs observées plus de portée qu'elles n'en ont en réalité.

CHAPITRE II

Résultats expérimentaux.

1. **Température ordinaire.** — Nous rassemblons dans le tableau suivant (tableau 1) les résultats de nos expériences dans le visible et l'ultra-violet, ainsi que ceux de quelques autres recherches récentes. Dans la première et la troisième colonnes se trouvent exprimées en cm^{-1} les fréquences Raman que nous avons observées dans le visible et l'ultra-violet, dans la seconde et la quatrième, leurs intensités relatives, la cinquième et la sixième colonnes contiennent les résultats de Bolla (7) (fréquences et intensités), la septième les fréquences observées par Cabannes et de Riols (8), la huitième les fréquences obtenues par Hulubei (13, 14), enfin la neuvième les résultats de divers auteurs dans la mesure où ces résultats correspondent à des fréquences observées par Bolla ou par nous-même.

TABLEAU I

Auteur	Magat				Bolla		C. et R.	Hulubei	Divers
Raie d'excitation	4 358 Å		2 537 Å		2 537 Å		2 537 Å	2 537 Å	
	Fréq.	Int.	Fréq.	Int.	Fréq.	Int.	Fréq.	Fréq.	Fréq.
	»	»	»	»	60	f	»	»	»
	152-225	Ff	175	32	172	F	»	»	»
	600	ff	500	40	510	f	550	»	600 (6)
			740	29	780	f	700	»	»
Fréquences Raman	1 659	f	1 659	?	1 645	f	1 643	1 654 (16)	»
	»		2 135	14	2 150	ff	»	»	2 190 (5)
	3 221	F	3 150	70	3 200	F	3 224	3 233	»
	3 435	FF	3 480(?)	86	3 435	F	3 436	3 443	»
	»	»	»	»	3 630	fF	3 625	»	»
	»	»	4 023	47	3 990	fF	»	»	»
	5 090	fF	5 100	45	»	»	»	»	»

FF = très forte, F = forte, fF = moyenne, f = faible, ff = très faible.

Les nombres de la quatrième colonne donnent la densité optique de la plaque, rapportée en o/o à celle qui correspond à la raie excitatrice. C'est cette densité que nous désignerons par « intensité des bandes ». Soulignons que la plupart de nos clichés étaient sur-exposés pour la raie excitatrice et les bandes 3 200-3 400 de l'eau.

Il faut ajouter que Hulubei (14) a observé en outre les bandes : 6 747, 7 246, 7 757, 8 200, 8 660, 9 175, 10 151 et 11 264 cm^{-1} , que nous n'avons pas pu retrouver. En ce qui concerne les bandes 3 220 et 3 435 cm^{-1} , tous les chercheurs qui ont étudié le spectre Raman de l'eau sont d'accord aussi bien sur leur existence que sur leur position.

Comme on le voit, nos résultats concordent avec ceux de Bolla sauf la bande 5 090 cm^{-1} , que Bolla avait considérée comme 3 400 excitée par le groupe 2 652 Å du mercure et que nous avons retrouvée dans le visible grâce à un maximum de sensibilité de la plaque dans cette région; il semble donc bien qu'il faille lui attribuer une existence réelle. Il n'en est que plus étonnant que nous n'ayons pu retrouver, sur aucun de nos clichés à basse température (12° et 18° C.) ni dans le visible, ni dans l'ultra-violet, aucune trace de la bande 3 630 cm^{-1} , désignée par Bolla comme assez forte.

La présence des bandes beaucoup plus faible exclut la possibilité d'une sous-exposition. On trouvera plus haut (fig. 1 et 2) la courbe microphotométrique originale et la courbe décomposée de l'un de nos clichés (microphotomètre Zeiss). On peut s'assurer que la présence de la bande 3 630 cm^{-1} est absolument exclue.

Quant à la bande 152-225 cm^{-1} , elle appartient bien à l'eau et ne peut être attribuée, comme l'ont supposé Cabannes et de Riols (8), à des raies d'émission très faibles du mercure. Pour le démontrer nous avons étudié très soigneusement la région en question du spectre de la lampe à mercure; nous y avons trouvé une grande quantité de raies que nous avons cataloguées (cf. (18)).

2. Influence de la température. — Le tableau 2 montre l'influence de la température sur les différentes bandes. Nous avons fait une série d'expériences provisoires entre 12° et 67° C. Nous espérons pouvoir compléter et préciser incessamment cette étude. Le fait saillant, qui ressort aussi des courbes microphotométriques ci-jointes (fig. 3), est la disparition des bandes 152, 225, 500, 700 et 2135 cm^{-1} vers 40° C., c'est-à-dire à la température de disparition du second maximum d'interférence de rayons X, observée par Stewart (38) dans l'eau liquide. Nous montrerons plus tard, que ces bandes sont des bandes intermoléculaires, et que les deux phénomènes, disparition du maximum et disparition des bandes, sont très étroitement liés. D'autre part, nous avons pu déduire du matériel numérique contenu dans des différentes tables de constantes, que toutes les propriétés de l'eau présentent une irrégularité dans cette région de température. Plus précisément le tableau II qui contient les intensités des diverses bandes comparées à celles de la raie excitatrice représentée par 100, montre que l'intensité de ces bandes intermoléculaires qui décroît très lentement entre 12° et 27° C, diminue plus rapidement à partir de 37° C. Vers 45° elles semblent avoir disparu et être remplacées par un fond continu allant jusqu'à 900 cm^{-1} , qui peut avoir même origine que le fond continu observé par Plazcek (39) et Plazcek et Wijk (125) ⁽¹⁾. La variation de la bande 1659 n'a pas pu être observée car elle est trop près du triplet 2 652-2 654-2 655 du mercure ⁽²⁾.

⁽¹⁾ Remarquons que les expériences montrent une décroissance générale de l'intensité des bandes Raman par rapport à la raie excitatrice. Or ce phénomène peut-être dû simplement à l'altération du « Ducox » que nous avons employé pour noircir l'extrémité du tube. Il est donc possible que la raie excitatrice contienne aux hautes températures un peu de lumière directe. D'autre part, la pression du chlore dans le manchon-filtre n'était pas la même dans toutes les expériences.

⁽²⁾ Ces résultats ont été contestés par Bolla (148). Nous espérons que nos expériences en cours pourront trancher cette question [note ajoutée aux épreuves].

Pour les bandes 3 200 et 3 435 nous avons confirmé les résultats d'autres chercheurs :

TABLEAU II

Variation de l'intensité des bandes Raman de l'eau en fonction de la température.

Fréquences en cm^{-1}		$I_{2537\text{Å}} = 100 \text{ o/o}$									
		200	500	700	1 659	2 150	3 200	3 400	3 600	4 000	5 100
N ^{os}	t° C.										
2	12	32	40	29	»	14	69	86	»	47	45
3	27	35	27	20	»	10	81	86	9	44	43
4	27	33	20	15	»	13	77	81	9	43	40
9	37	16	11,5	6	»	2	80,2	87	40	»	»
6	47	0	0	0	»	0	36	53	24	»	»
7	54	0	0	0	»	0	43	61	36	»	»
10	67	0	0	0	»	0	51	75	50	»	»

Le tableau III montre que l'intensité de la bande 3 200 décroît par rapport à la bande 3 435, mais que cette décroissance ne devient notable qu'à partir de 40° C. environ. C'est aussi seulement à partir de cette température que nous avons pu observer nettement la bande 3 600 cm^{-1} . Nous avons indi-

TABLEAU III

N ^o	t	I : I ₃₄₀₀		$\nu \text{ cm}^{-1}$		
		3 200	3 600	3 200	3 400	3 600
2	12	85	»	3 150	3 480 (?)	»
3	27	94	»	3 177	3 480 (?)	»
4	27	95	»	3 185	3 480 (?)	»
9	37	92	46	3 330	3 530	3 670
6	47	69	45	3 333	3 499	3 642
7	54	71	60	3 304	3 478	3 633
10	67	68	66	3 312	3 494	3 650

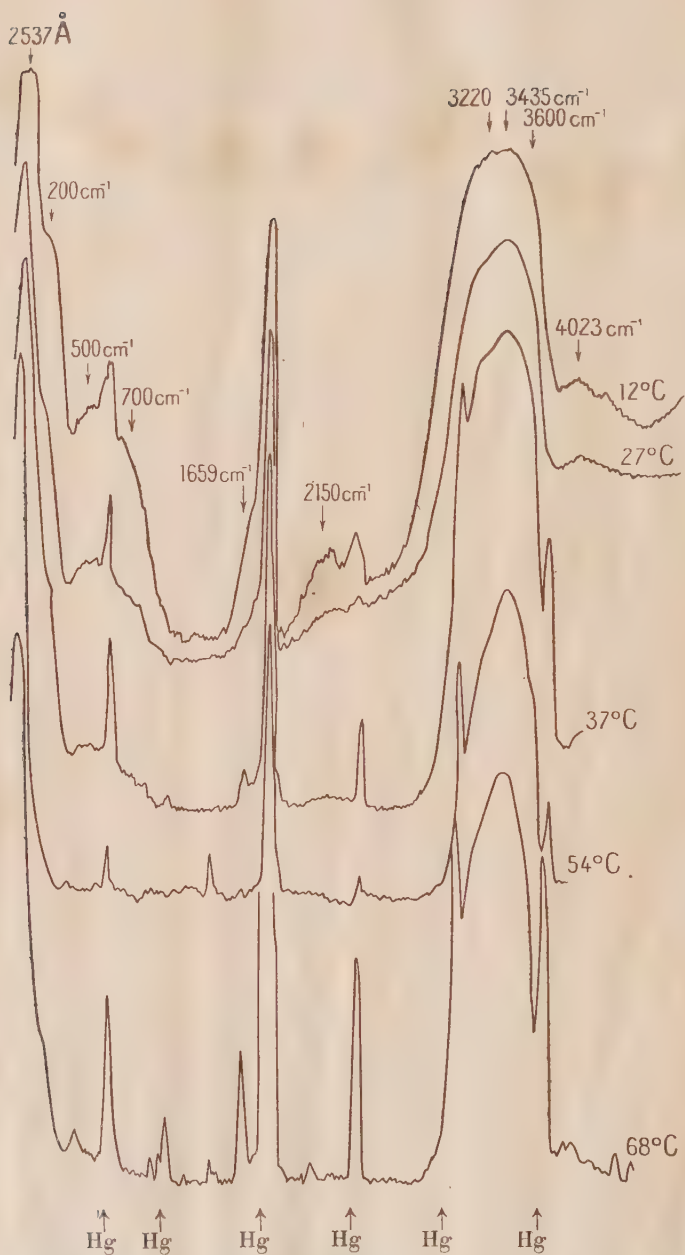


Fig. 3.

qué également dans les colonnes 5, 6, 7 les positions exactes de bandes en fonction de la température. On voit qu'entre 12 et 37° C, les bandes 3 435 et 3 221 se rapprochent notablement, la dernière fréquence devenant 3 300 à 37°. A partir de cette température leurs positions restent à peu près constantes. Signalons encore que toutes les bandes deviennent plus étroites, quand la température augmente. Ce phénomène est surtout important pour la bande 3 220.

Il est difficile de comparer les résultats de Rao (37) aux nôtres, à cause des méthodes d'analyse des courbes microphotométriques, des différences des temps de poses employés et des microphotomètres utilisés. Si nous réduisons néanmoins ses résultats à une valeur fixe de l'intensité de la bande 3 435, que nous poserons égale à 100, nous obtenons les valeurs suivantes (tableau IV).

TABLEAU IV

Intensité relative de bandes Raman de l'eau d'après les déterminations de Rao (37).

t° C.	I : I ₃₄₃₅	
	3 221	3 650
0	40	32
4	42	33
38	41	60
98	25	71

Nous voyons encore que l'intensité de la bande 3 221 reste constante jusqu'à 38°C., pour décroître ensuite fortement. En ce qui concerne la bande 3 600, la divergence est plus profonde, car nous ne l'observons pas aux températures inférieures à 37°.

3. Influence des électrolytes. — Nous avons étudié l'influence d'un certain nombre de sels sur les bandes 1 659, 3 200 et 3 400 cm^{-1} de l'eau. M. da Silveira a mis à notre disposition une série de clichés qui nous ont permis de compléter nos propres expériences.

Dans le tableau 5 se trouvent rassemblées toutes les données sur les intensités relatives de ces bandes dans les différentes solutions étudiées ; dans le tableau 6 les écarts entre 3 200 et 3 400 et leurs largeurs. Ces dernières données n'ont qu'une signification qualitative, à cause des différences entre les temps de pose et les ouvertures de la fente qui sont indiquées dans la dernière colonne.

Le fait saillant est que les deux bandes 1 659 et 3 200 se comportent d'une façon tout à fait différente. Tandis que l'intensité de la première se trouve toujours accrue, la seconde est toujours affaiblie. La diminution de l'intensité de la bande 3 200, observée déjà par plusieurs auteurs, semble ne dépendre que de l'anion. C'est ainsi que nous trouvons, pour les différents nitrates étudiés, qui comprennent des ions divalents et des ions tétravalents, que l'intensité relative de la bande, qui était initialement 75 o/o tombe à environ 53 o/o (49-57) de la bande 3 435, pour les solutions saturées ou presque. Les différents chlorures produisent également une diminution à peu près invariable, mais beaucoup plus forte, l'intensité tombant à environ 30 o/o de celle de la bande 3 400.

Par contre, l'intensité de la bande 1 659 dépend essentiellement du cation. Son intensité s'accroît surtout dans les solutions de Ca et Th. Ce sont d'ailleurs ces deux cations, qui provoquent un dédoublement de la raie 720 cm^{-1} de l'ion $(\text{NO}^3)^-$.

(¹) Les intensités de la bande 1 659 sont indiquées comme si la sensibilité de la plaque était la même pour cette bande 3 400, ce qui n'est pas exact. Il faudrait donc multiplier la valeur de 1 659 par un facteur de correction, qui peut varier légèrement d'un cliché à l'autre.

C'est à ce renforcement de la bande 1659 par les électrolytes qu'on doit sa découverte par Silveira (16), dans les solutions de sels de Mg.

TABLEAU V

*Influence des électrolytes sur l'intensité
des bandes Raman de l'eau.*

Electrolyte	Concentration moléculaire	I : I ₃₄₃₅ %	
		3 221	1 659
H ² O	»	75	22
NH ⁴ Cl	7	20	»
MgCl ²	5,8	35	35
Mg(NO ³) ²	5	57	64
Ca(NO ³) ²	7,3	49	135
Sr(NO ³) ²	3,4	49	25
Th(NO ³) ⁴	2,5	57	135
Ca(NO ³) ²	7,3	49	135
Ca(NO ³) ²	4,4	56	92
Ca(NO ³) ²	1,9	71	71
Th(NO ³) ⁴	»	57	135
Th(NO ³) ⁴	1,1	80	65
Ca(NO ³) ² + CaCl ² . . .	4,2 + 2,6	40	77
Ca(NO ³) ² + LiCl . . .	1,7 + 2,6	33	60

Les autres renseignements que nous trouvons dans la bibliographie sur l'intensité de la bande 1650 dans les différentes solutions sont assez rares. Williams et Hollaender (23) observent une bande 1671 cm⁻¹ dans les solutions de CuSO⁴ mais ne l'observent pas dans des solutions de K²Al²(SO⁴)⁴. 24H²O. Ce n'est qu'indirectement que nous pouvons déduire de cette observation que l'ion Cu^{II} renforce cette bande plus que les ions K^I et Al^{III}.

Quant à l'intensité de la bande 3435 cm⁻¹, que nous avons

toujours prise comme unité, il est impossible de préciser actuellement sa variation faute de repères de comparaison ; mais il semble bien à l'œil que son intensité par rapport à la raie excitatrice ne change pas beaucoup.

TABLEAU VI

Influence des électrolytes sur l'écart et la largeur des bandes de l'eau.

Electrolyte	Concentration moléculaire	Ecart des bandes 3221-3435 en cm^{-1}	Demi-largeur de bandes en cm^{-1}			Fente en μ
			3435	3221	1659	
H ² O	"	214	260	221	110	20
MgCl ²	5,8	221	224	156	104	20
Mg(NO ³) ²	5	250	218	224	104	20
Ca(NO ³) ²	7,3	273	218	182	68	35
Sr(NO ³) ²	3,4	271	276	170	94	35
Th(NO ³) ⁴		312	348	146	153	25
Ca(NO ³) ²	7,3	273	218	182	68	35
Ca(NO ³) ²	4,4	260	390 (?)	115 (?)	110	35
Ca(NO ³) ²	1,9	258	208	208	156	35
Ca(NO ³) ² + CaCl ²	4,2 + 2,6	280	218	73	179	35
Ca(NO ³) ² + LiCl.	1,7 + 2,6	208	250	67	130	35

Le déplacement de la bande 3 200, à en juger par le tableau IV, dépend en première ligne de l'anion ; il est petit pour les chlorures et plus grand pour les nitrates. Pour les sulfates, d'après les mesures de Hollaender et Williams (23) sur CuSO⁴, le déplacement est très faible ; Ramaswamy (40) par contre, trouve qu'il est le même pour les différents nitrates et les différents sulfates qu'il a étudiés.

Enfin la largeur de la bande 3 200 est très réduite par tous les électrolytes, résultat en bon accord avec ceux des autres auteurs. Il semble qu'elle dépende surtout de l'anion, les

1881
 1882
 1883
 1884
 1885
 1886
 1887
 1888
 1889
 1890
 1891
 1892
 1893
 1894
 1895
 1896
 1897
 1898
 1899
 1900
 1901
 1902
 1903
 1904
 1905
 1906
 1907
 1908
 1909
 1910
 1911
 1912
 1913
 1914
 1915
 1916
 1917
 1918
 1919
 1920
 1921
 1922
 1923
 1924
 1925
 1926
 1927
 1928
 1929
 1930
 1931
 1932
 1933
 1934
 1935
 1936
 1937
 1938
 1939
 1940
 1941
 1942
 1943
 1944
 1945
 1946
 1947
 1948
 1949
 1950
 1951
 1952
 1953
 1954
 1955
 1956
 1957
 1958
 1959
 1960
 1961
 1962
 1963
 1964
 1965
 1966
 1967
 1968
 1969
 1970
 1971
 1972
 1973
 1974
 1975
 1976
 1977
 1978
 1979
 1980
 1981
 1982
 1983
 1984
 1985
 1986
 1987
 1988
 1989
 1990
 1991
 1992
 1993
 1994
 1995
 1996
 1997
 1998
 1999
 2000
 2001
 2002
 2003
 2004
 2005
 2006
 2007
 2008
 2009
 2010
 2011
 2012
 2013
 2014
 2015
 2016
 2017
 2018
 2019
 2020
 2021
 2022
 2023
 2024
 2025
 2026
 2027
 2028
 2029
 2030
 2031
 2032
 2033
 2034
 2035
 2036
 2037
 2038
 2039
 2040
 2041
 2042
 2043
 2044
 2045
 2046
 2047
 2048
 2049
 2050
 2051
 2052
 2053
 2054
 2055
 2056
 2057
 2058
 2059
 2060
 2061
 2062
 2063
 2064
 2065
 2066
 2067
 2068
 2069
 2070
 2071
 2072
 2073
 2074
 2075
 2076
 2077
 2078
 2079
 2080
 2081
 2082
 2083
 2084
 2085
 2086
 2087
 2088
 2089
 2090
 2091
 2092
 2093
 2094
 2095
 2096
 2097
 2098
 2099
 2100
 2101
 2102
 2103
 2104
 2105
 2106
 2107
 2108
 2109
 2110
 2111
 2112
 2113
 2114
 2115
 2116
 2117
 2118
 2119
 2120
 2121
 2122
 2123
 2124
 2125
 2126
 2127
 2128
 2129
 2130
 2131
 2132
 2133
 2134
 2135
 2136
 2137
 2138
 2139
 2140
 2141
 2142
 2143
 2144
 2145
 2146
 2147
 2148
 2149
 2150
 2151
 2152
 2153
 2154
 2155
 2156
 2157
 2158
 2159
 2160
 2161
 2162
 2163
 2164
 2165
 2166
 2167
 2168
 2169
 2170
 2171
 2172
 2173
 2174
 2175
 2176
 2177
 2178
 2179
 2180
 2181
 2182
 2183
 2184
 2185
 2186
 2187
 2188
 2189
 2190
 2191
 2192
 2193
 2194
 2195
 2196
 2197
 2198
 2199
 2200
 2201
 2202
 2203
 2204
 2205
 2206
 2207
 2208
 2209
 2210
 2211
 2212
 2213
 2214
 2215
 2216
 2217
 2218
 2219
 2220
 2221
 2222
 2223
 2224
 2225
 2226
 2227
 2228
 2229
 2230
 2231
 2232
 2233
 2234
 2235
 2236
 2237
 2238
 2239
 2240
 2241
 2242
 2243
 2244
 2245
 2246
 2247
 2248
 2249
 2250
 2251
 2252
 2253
 2254
 2255
 2256
 2257
 2258
 2259
 2260
 2261
 2262
 2263
 2264
 2265
 2266
 2267
 2268
 2269
 2270
 2271
 2272
 2273
 2274
 2275
 2276
 2277
 2278
 2279
 2280
 2281
 2282
 2283
 2284
 2285
 2286
 2287
 2288
 2289
 2290
 2291
 2292
 2293
 2294
 2295
 2296
 2297
 2298
 2299
 2300
 2301
 2302
 2303
 2304
 2305
 2306
 2307
 2308
 2309
 2310
 2311
 2312
 2313
 2314
 2315
 2316
 2317
 2318
 2319
 2320
 2321
 2322
 2323
 2324
 2325
 2326
 2327
 2328
 2329
 2330
 2331
 2332
 2333
 2334
 2335

CHAPITRE III

Théorie des vibrations internes de la molécule d'eau.

1. **Théorie de Dennison.** — La théorie des vibrations des molécules polyatomiques a été précisée surtout par Brestler (145) et Dennison (43) ⁽¹⁾. Ils ont montré que tous les modes de vibration possibles peuvent être représentés par une superposition appropriée de certains modes de vibration fondamentaux, dont le nombre ne dépend que du nombre d'atomes dans la molécule. Si n est le nombre des atomes, le nombre de fréquences fondamentales est $z = 3n - 6$. S'il y a dégénérescence, certaines de ces fréquences peuvent être égales entre elles par exemple si la molécule possède des axes de symétrie d'ordre supérieur à 2. Il peut arriver aussi, mais exceptionnellement, que certaines fréquences soient égales par hasard (dégénérescence accidentelle). Dans certains cas, les deux sortes de dégénérescence peuvent être levées soit par un champ extérieur, soit par une résonance entre le niveau fondamental d'un mode de vibration et un niveau supérieur d'un autre, comme c'est le cas pour CO_2 d'après Fermi (44). On distingue les modes de vibrations symétriques, antisymétriques et dégénérées. Les premiers sont caractérisés par le fait qu'ils respectent toutes les symétries de la molécule, pour les autres une partie au moins des éléments de symétrie est détruite par le mouvement. D'après les règles de sélection connues (Plazcek (45), Cabannes (46)), en gros, *les fréquences symétriques, interdites dans le spectre infrarouge, sont les plus intenses du spectre Raman. Les fréquences antisymétriques les plus intenses*

(1) Voir l'exposé de Cabannes (46).

dans le spectre infrarouge, sont interdites dans le spectre Raman. Les dégénérées s'observent dans les deux spectres.

Appliquée à la molécule d'eau, la théorie montre que celle-ci doit posséder trois modes de vibration différents (fig. 4) : le premier *symétrique*, désigné par l'indice π , dans lequel les deux hydrogènes se rapprochent et s'éloignent en même temps de l'atome d'oxygène ; le second *antisymétrique* σ , dans lequel il y a un écart d'une demi-période entre les mouvements des deux atomes d'hydrogène ; le troisième désigné par l'indice δ , est encore symétrique ; nous l'appellerons *vibration en ciseaux* ou *vibration de déformation* ; elle consiste en gros en une variation de l'angle des deux valences relie les atomes H à l'oxygène.

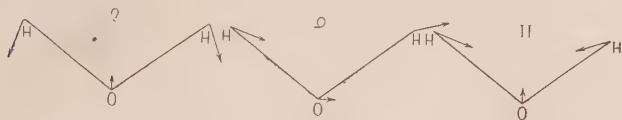


fig. 4

2. Formule générale pour les fréquences propres de l'eau (harmoniques supérieurs). — A l'aide de ces fréquences fondamentales que nous désignerons par ω_π^0 , ω_σ^0 , ω_δ^0 on peut représenter en première approximation tout le spectre de vibration de la molécule d'eau. Soit ν une fréquence quelconque du spectre de vibration, on a toujours une relation de la forme :

$$\nu = \nu_\pi \omega_\pi^0 + \nu_\sigma \omega_\sigma^0 + \nu_\delta \omega_\delta^0 \quad (1)$$

où les ν_i sont des nombres entiers (0, 1, 2...) indiquant l'ordre des harmoniques de fréquences fondamentales. Cette formule générale, valable pour toutes les vibrations harmoniques d'un système de trois particules, n'est qu'une première approximation ; les forces de valence ne sont pas quasi-élas-

tiques ; il en résulte une certaine anharmonicité des oscillations et un couplage entre les différents modes de vibration. Les ω_i ne sont plus des constantes mais des fonctions des v_k dont on arrête le développement aux termes linéaires. On obtient donc une représentation plus correcte ⁽¹⁾ à l'aide des formules :

$$v = \sum_i v_i \omega_i^0 + \sum_{ik} v_i v_k a_{ik}, \quad (2a)$$

c'est-à-dire :

$$v = \sum_i v_i (\omega_i^0 + \sum_k v_k a_{ik}),$$

ou enfin :

$$v = \sum_i v_i \omega_i, \quad (2b)$$

les ω_i étant définies par :

$$\omega_i = \omega_i^0 + \sum_k v_k a_{ik}.$$

Les a_{ik} sont des coefficients numériques ; ceux pour lesquels $i = k$ mesurent l'anharmonicité d'une vibration, les autres $i \neq k$, mesurent le couplage entre deux modes de vibration différents. Born et Brody (47) ont montré par un calcul de théorie quantique, que la matrice des a_{ik} est une matrice symétrique, c'est-à-dire que $a_{ik} = a_{ki}$.

3. Spectre infrarouge de la vapeur d'eau — Après toute une série d'essais d'analyse du spectre de vibration de la molécule d'eau entreprise par différents auteurs (Hettner (48), Plyler (49), Ellis (50) et autres), Mecke et ses collaborateurs (51-53), ont réussi à analyser le spectre de rotation-vibration de la molécule d'eau, jusqu'aux harmoniques très élevés. Ils représentent leurs fréquences fondamentales par les expressions suivantes :

(¹) En mécanique ondulatoire cette représentation bilinéaire est rigoureuse (Morse (62)).

$$\begin{aligned}\omega_{\sigma} &= 3795 - 39(\nu_{\sigma} + \nu_{\pi}); & \omega_{\pi} &= 3670 - 70(\nu_{\sigma} + \nu_{\pi}) \\ \omega_{\delta} &= 1615 - 20(\nu_{\sigma} + \nu_{\pi} + \nu_{\delta}).\end{aligned}$$

Cette représentation, quoique reproduisant assez bien les fréquences observées, ne satisfait pas à la condition de symétrie $a_{ik} = a_{ki}$. C'est pourquoi nous-même et plus tard Bonner (55) avons modifié légèrement les formules de Mecke en écrivant :

$$\begin{aligned}\omega_{\sigma} &= 3795 - 40\nu_{\sigma} - 50\nu_{\pi} - 10\nu_{\delta}, \\ \omega_{\pi} &= 3670 - 50\nu_{\sigma} - 71\nu_{\pi} - 10\nu_{\delta}, \\ \omega_{\delta} &= 1615 - 10\nu_{\sigma} - 10\nu_{\pi} - 19,5\nu_{\delta}.\end{aligned}$$

Comme nous disposons de trois constantes de plus que Mecke, l'accord avec l'expérience est meilleur (tableau VII).

TABLEAU VII

Analyse du spectre infrarouge de la vapeur d'eau
(ν en cm^{-1}).

ν_{σ}	ν_{π}	ν_{δ}	ν obs.	ν calc.	$\Delta\nu$	Mecke	
						ν calc.	$\Delta\nu$
0	0	1	1 595,4	1 595,5	0	1 595	0,5
0	0	2	3 152	3 151	- 1	3 150	- 2
1	0	0	3 756	3 755	- 1,3	3 756	0
1	0	1	5 332	5 330,5	- 1,8	5 331	- 1
1	1	0	7 253	7 254	1	7 247	- 6
1	1	1	8 807	8 809,5	2,5	8 802	- 5
1	2	0	10 613	10 612	- 1	10 508	- 15
3	0	0	11 032	11 025	- 7	11 034	2
1	2	1	12 151	12 147	- 4	12 133	- 18
3	0	1	12 565	12 560,5	- 4,5	12 569	4
1	3	0	13 831	13 826	- 5	13 809	- 23
3	1	0	14 319	14 324	5	14 307	- 12
1	3	1	15 348	15 340,5	- 7,5	15 324	- 24
3	1	1	15 833	15 839	6	15 822	- 11
1	3	2	16 821	16 817	- 4	16 799	- 22
1	4	0	16 898	16 899	1	16 880	- 18
3	2	0	17 495	17 493	- 2	17 445	- 50

Le seul point faible de l'analyse de Mecke est que la bande ($\nu_{\pi} = 1$) $3\,600\text{ cm}^{-1}$ n'a pas pu être analysée, et que sa présence dans le spectre infra-rouge n'a même pas pu être démontrée, car elle est intercalée et entremêlée avec les bandes plus intenses ω_{σ} et $2\omega_{\sigma}$. Mais Cabannes et de Riols (8) ont trouvé dans le spectre Raman de l'eau à l'état de vapeur une bande à $3\,630\text{ cm}^{-1}$. D'autre part Weizel (56) a montré que si l'on pousse l'approximation du modèle de la molécule d'eau au second ordre, on voit que les variations du moment électrique, liées à des vibrations symétriques sont beaucoup plus petites que celles qui sont liées à la vibration ω_{σ} . Les règles de sélection que Weizel a déduites de cette approximation sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux de Mecke.

Quoique l'analyse de Mecke nous paraisse absolument sûre, nous croyons intéressant de lui apporter deux nouvelles confirmations indépendantes. La première concerne le choix des fréquences fondamentales et la seconde leur attribution aux divers modes de vibrations possibles.

4. Preuves expérimentales de l'analyse de Mecke. — a) *Chaleur spécifique de la vapeur d'eau aux températures élevées* — On sait qu'à des températures extrêmement élevées, c'est-à-dire supérieures à $1\,500\text{ K}$, l'énergie de vibration intérieure s'ajoute à l'énergie de rotation et de translation des molécules, de façon à augmenter très sensiblement leur chaleur spécifique. La chaleur spécifique à ces températures dépend donc essentiellement des fréquences de vibration de la molécule. Einstein (57) a été le premier à calculer cet effet. Ses calculs ont été souvent confirmés par l'expérience (voir par exemple Nernst et K. Wohl (58)). Or récemment Gordon (59) a calculé la chaleur spécifique de l'eau à ces températures en tenant compte de l'anharmonicité et en admettant les fréquences indiquées par Mecke. On peut comparer ces résultats théoriques obtenus par Gordon avec les résultats

expérimentaux obtenus à l'aide de la méthode d'explosion par Wohl et v. Elbe (60) et Wohl et Magat (61). La figure ci-jointe, dont les abscisses représentent les températures et les ordonnées les chaleurs spécifiques moyennes, calculées sans tenir compte des pertes par conduction montre qu'il y a concordance approximative entre la théorie et l'expérience surtout aux hautes températures où les pertes jouent un rôle de moins en moins important, ce qui est caractéristique de la méthode d'explosion (fig. 5).

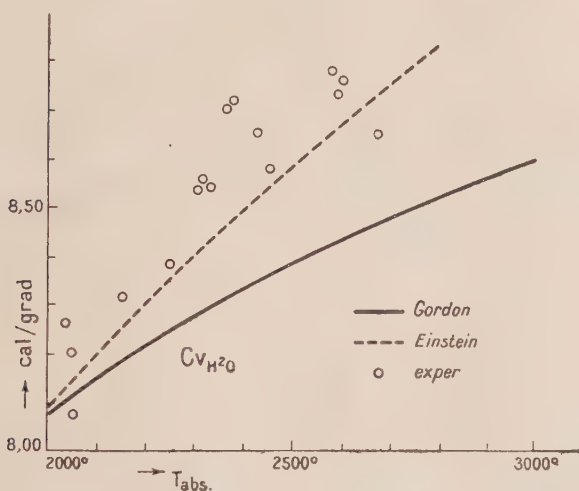


Fig. 5.

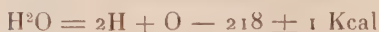
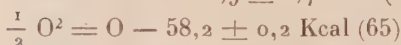
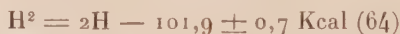
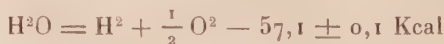
b) *Energie de dissociation de la molécule d'eau.* — On sait par Morse (62) que la formule de Sponer et Birge (63) qui permet de calculer les chaleurs de dissociation D des molécules à partir de leurs fréquences fondamentales et de leurs anharmonicités, n'est applicable qu'aux vibrations symétriques. Jusqu'à présent cette formule n'a été utilisée que pour les molécules diatomiques dont elle a permis de calculer les chaleurs de dissociation avec une approximation de quelques 0/0.

Il y a cependant des cas exceptionnels où les déviations sont plus grandes, mais elles ne dépassent jamais 40 o/o. Nous pouvons essayer d'étendre l'application de cette formule à une molécule triatomique, telle que l'eau, et nous devons nous attendre à obtenir une valeur absurde en l'appliquant à la vibration antisymétrique et une valeur assez raisonnable en l'appliquant à la fréquence symétrique.

Introduisons dans la formule de Spomer et Birge

$$D = \frac{hc\omega_i^{02}}{2a_{ii}} \quad \omega_i^0 \text{ en sec.}^{-1} \quad (3)$$

où la signification des symboles est la même que plus haut, les valeurs numériques relatives à ω_{σ} . Nous trouvons pour la chaleur de dissociation une valeur de 526 Kcal, tandis que la valeur observée calculable d'après le schéma suivant :



est de 218 kcal. La différence (308 Kcal) est beaucoup trop grande. Par contre si nous introduisons dans la formule (3) les valeurs correspondant à la vibration symétrique nous trouvons 269 ± 3 kcal. Dans ce cas, la différence entre la valeur calculée et la valeur observée est acceptable. On peut même aller plus loin. Haber et Bonhoeffer (66) ont formulé l'hypothèse que l'eau en se dissociant en 2H et O ne donne pas l'oxygène à l'état normal, ^3P , mais au premier état d'activation ^4D . La différence entre les deux niveaux étant de 45,7 Kcal (67) la valeur observée devrait être augmentée de cette quantité. On aurait donc :

$$D_{\text{calc.}} = 269 \pm 3, D_{\text{obs.}} = 264 \pm 1 \text{ Kcal.}$$

La différence ne comporte plus que 5 ± 4 Kcal, soit 3 o/o ; l'accord est excellent. Nous signalons ce fait sans trop insister parce que l'extrapolation exigée par la formule de Sponer et Birge implique une certaine incertitude. Signalons néanmoins que, V. Henri (68) a trouvé que la dissociation de certains oxydes comme CO, N²O, etc., donne également de l'oxygène à l'état ¹D.

Nous voyons donc que les preuves indirectes confirment complètement les résultats d'analyse de Mecke. On peut considérer que les propriétés optiques de la molécule H²O à l'état normal sont définitivement connues.

5. Influence de changement d'état sur les fréquences propres des molécules. — On ne trouvera ici que les faits expérimentaux relatifs au passage liquide-gaz.

Nous avons choisi parmi de nombreuses expériences sur les bandes Raman quelques cas typiques, que nous avons rassemblés dans le tableau VIII.

TABLEAU VIII

Fréquences de vibrations en cm⁻¹ d'après Kohlrausch (69) et Sutherland (19).

Substance	ν liquide	ν vapeur	$\Delta\nu$
H ²	4 149	4 162	13
N ²	2 326	2 331	5
O ²	1 550	1 555	5
HCl	2 770	2 886	116
HBr	2 466	2 558	92
HI	2 165	2 233	68
H ² S	2 578	2 615	37
SO ²	1 146	1 152	6
	1 340	1 361	21
	526	546	20

On voit que pour les substances ne possédant pas de moment électrique permanent, c'est-à-dire pour les trois pre-

miers exemples du tableau, il n'y a que l'hydrogène dont la fréquence soit déplacée nettement. Pour l'azote et l'oxygène, le déplacement, s'il existe, est voisin de la limite de précision des mesures. Par contre, pour les substances possédant un moment électrique permanent le déplacement est sensible, surtout si l'une des particules vibrantes est l'hydrogène (par exemple HCl : $\Delta\nu = 116 \text{ cm}^{-1}$, SO_2 : $\Delta\nu = 6$ à 20 cm^{-1}). Dans le cas des molécules homologues, le déplacement en o/o de la fréquence du gaz varie comme le moment électrique de la molécule : HCl : $\Delta\nu/\nu = 4,1 \text{ o/o}$, $\mu = 1,03$, HBr : $\Delta\nu/\nu = 3,6 \text{ o/o}$, $\mu = 0,78$, HI : $\Delta\nu/\nu = 3,1 \text{ o/o}$, $\mu = 0,38 \cdot 10^{-18} \text{ ues}$.

En ce qui concerne la *largeur des bandes*, il n'y a pas de données quantitatives précises. En gros, pour les substances non polaires, la largeur est la même dans les états gazeux et solide. Pour les substances polaires la bande s'élargit. Epstein et Steiner (34) indiquent pour la bande HI liquide une largeur d'environ 27 cm^{-1} . Les mêmes auteurs ainsi que Salant et Sandow (70) soulignent que les bandes des hydracides halogènes ne sont symétriques ni à l'état gazeux, ni à l'état liquide; mais tandis que dans le gaz la chute brusque de l'intensité est du côté des hautes fréquences, dans les liquides elle se trouve du côté des basses fréquences.

CHAPITRE IV

Essai d'analyse du spectre de vibration de l'eau liquide.

1. Comparaison du spectre infrarouge de l'eau dans les différents états. — Le spectre infrarouge de l'eau liquide a été étudié par divers auteurs. Celui de la glace est moins bien exploré ; on connaît à peu près la position des principaux maxima d'absorption. Dans ces deux cas, les expériences ont été faites à faible dispersion, l'analyse des bandes n'a pas été abordée, si bien qu'on ne sait encore rien de précis des raies de rotation ni de la cause d'élargissement des bandes de vibration.

On retrouvera dans le tableau X les fréquences de vibration de la molécule d'eau (vapeur déterminées par Mecke et ses collaborateurs, ainsi que leur décomposition en fréquences fondamentales (colonnes 3 et 4). Dans la cinquième colonne nous avons rassemblé les maxima des bandes de vibration de l'eau liquide, mesurés dans l'infrarouge par divers auteurs, en nous rapportant surtout aux travaux les plus récents ; la septième colonne porte les références bibliographiques. Dans les sixième et huitième colonnes se trouvent les maxima des bandes de la glace pour les rayons ordinaire et extraordinaire et dans la neuvième enfin les références correspondantes. La coordination des bandes de la vapeur et du liquide est faite d'après les travaux de Collins (71) et Stanfield (72) sur le déplacement des bandes de l'eau liquide avec la température.

TABLEAU X

Spectre infrarouge de l'eau dans les différents états.

Composition des fréquences			Positions des maxima en cm^{-1}				
ν_δ	ν_π	ν_σ	vapeur	liquide		solide	
»	»	»	«	160 (147)			
»	»	»	»	500-555 (73)		?	
»	»	»	»	670 (73)		?	
0	0	1	1 595	1 650 (74)		(1 650)	(75)
»	»	»	»	1 710 (76)		?	
»	»	»	»	1 850 (76)		?	
»	»	»	»	2 130 (74)		2 200	(75)
0	0	2	3 190	3 030 (77)		»	
0	1	0	(3 600)	3 185 3 584 (77)		3 260	(75, 78)
1	0	0	3 756	3 450 (77)			
1	0	»	5 332	5 118 (74)		5 120	(75, 78)
	»	»	»	5 590 (74)		?	
1	1	0	7 253	6 780 (74) 7 050		6 670	
1	1	1	8 807	8 470 (74)	7 750	7 940	(79)
1	2	0	10 613	»			
3	0	0	11 032	10 204 (74)	9 430	9 800	(79)
1	2	1	12 151	»			
3	0	1	12 565	11 830 (74)	10 870	11 240	(79)
1	3	0	13 831	»			
3	1	0	14 319	13 330 (74)	12 300	12 660	(79)
1	3	1	15 348	»			
3	1	1	15 833	15 020 (80, 81)			
1	3	2	16 821	»			
1	4	0	16 898	»			
3	2	0	17 495	16 500 (80, 81)	15 600		(81)

Dans la discussion de ces données il faut tenir compte du fait que les maxima des bandes d'absorption ne coïncident pas nécessairement avec la fréquence de vibration pure. D'autre part, dans la région très compliquée située entre 3 000 et 3 600 cm^{-1} , la correspondance établie entre les divers états de l'eau n'est pas donnée directement par l'expérience. Nous montrerons plus bas qu'elle est néanmoins la plus probable. Il en est de même pour les bandes de fréquence supérieure à 9 000 cm^{-1} . On peut faire à la correspondance

admise dans ce tableau l'objection suivante : les bandes dans la vapeur très proches l'une de l'autre n'ont pu être séparées que grâce à la structure fine. De plus dans la vapeur pour $\nu_{\sigma} + \nu_{\pi} = \text{constante}$, les bandes pour lesquelles $\nu_{\sigma} < \nu_{\pi}$ sont plus intenses (règle empirique de Mecke). Cette règle ne paraît pas se vérifier dans le liquide. Nous avons cependant gardé notre schéma de correspondance, malgré cette objection, parce que nous y avons été conduits naturellement par l'analyse même du spectre (voir plus bas).

Remarquons que de tels changements dans les intensités relatives des bandes sont bien connus dans les liquides à forte association. C'est ainsi que Freymann (82) a trouvé que l'intensité de la bande (OH) de l'alcool éthylique croît de 1 à 3 environ, si on le dissout dans un solvant non polaire (benzène), c'est-à-dire si l'on diminue l'influence du champ électrique des autres molécules d'alcool (Cf. aussi Errera (83)).

Un autre fait qui ressort de notre tableau est la présence dans l'eau liquide et en partie dans la glace de bandes qui n'ont pas de correspondantes dans le spectre de la vapeur. Parmi ces bandes (500, 670, 1 710, 1 850, 2 130, 4 023, 5 590 cm^{-1}) les unes ont des fréquences peu élevées et les autres se trouvent à proximité des bandes intenses de grande fréquence, qui ont leurs correspondantes dans la vapeur. On est donc conduit à admettre que ces bandes sont dues à des vibrations intermoléculaires et à leurs combinaisons avec les intramoléculaires. Nous appellerons bandes intermoléculaires celles qui résultent des vibrations et librations des molécules les unes par rapport aux autres. Nous reviendrons plus loin sur cette question.

2. Spectre Raman de l'eau dans ses différents états. — Le spectre Raman de l'eau liquide a été l'objet de nombreux travaux que nous avons discutés dans l'introduction. Par contre les spectres Raman de la vapeur et de la glace ont été

peu étudiés. Dans le tableau XI où nous avons rassemblé les résultats sur l'effet Raman de l'eau, nous avons utilisé les données de Cabannes et de Riols (8), de Rank (28) et de Rank, Larsen et Bordner (29) pour la vapeur, les résultats de Silveira (16), Bolla (7) et nous-même pour l'eau à l'état liquide, et enfin, ceux de Cabannes et de Riols (8) pour la glace. Nous avons mis entre parenthèses la fréquence de $3\,580\text{ cm}^{-1}$ trouvée par Bolla et Rao dans l'eau liquide et par Ganesan et Venkatewaren (3) dans la glace, mais que nous-même n'avons observé qu'à des températures plus élevées.

TABLEAU XI

*Fréquences Raman de l'eau sous des différents états
en cm^{-1} .*

Vapeur	Liquide	Solide
»	60 (?)	»
»	175	»
»	500	»
»	740	»
1 645	1 659	»
»	2 135	»
3 650	3 220	3 158 ⁽¹⁾
3 804	3 435	3 376 ⁽¹⁾
»	(3 580)	»
»	4 023	»
»	5 090	»
(1) Sutherland (19) trouve à -183°C les fréquences 3 090 et 3 135 cm^{-1} , qui correspondent probablement à ces deux bandes de Cabannes et Riols.		

On voit ici, comme dans le spectre infrarouge, que le nombre des bandes de l'eau liquide est beaucoup plus grand que dans la vapeur, ce qui nous conduit encore à admettre dans le liquide la présence de vibrations intermoléculaires.

On ne peut dire encore si celles-ci existent dans la glace, car leur observation exige des temps de pose très longs ce qui constitue pour la glace une grande difficulté. Nous espérons aborder bientôt ce sujet. Johnston et Walker (27) ont observé dans la vapeur une bande à 980 cm^{-1} , que Mecke (84) supposa être la fréquence de la vibration de deux molécules d'eau, l'une par rapport à l'autre, dans la vapeur. Or, ni Rank (28), ni Cabannes et de Riols (8) n'ont pu retrouver cette bande dont l'existence nous paraît fort improbable. D'ailleurs, du point de vue théorique, l'explication de Mecke est insoutenable.

3. Analyse du spectre infrarouge de l'eau. — Nous avons vu plus haut, que la correspondance entre les harmoniques supérieurs du spectre de l'eau liquide et du spectre de la vapeur ne peut être établie avec une sûreté absolue, si l'on se place au point de vue expérimental. Ceci complique dans une certaine mesure l'analyse, ou plutôt, la détermination des fréquences fondamentales.

Il y a heureusement quelques bandes, dont la correspondance peut être établie sans ambiguïté parce qu'elles sont isolées ; elles nous permettent d'établir approximativement les fréquences fondamentales que l'on précise ensuite à l'aide des harmoniques supérieurs. Ces bandes sont rassemblées dans le tableau XII.

TABLEAU XII

ν_ρ	ν_π	ν_δ	Vapeur	Liquide
0	0	1	1 595	1 659
1	0	1	5 332	5 118
1	1	0	7 253	6 780
1	1	1	8 807	8 470

La première colonne contient la composition des bandes d'après Mecke, dans la seconde et la troisième se trouvent les fréquences dans la vapeur et dans le liquide.

On peut tirer du tableau $\omega_{\sigma} = 3459 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{\pi} = 3350$ ou 3322 cm^{-1} ; $\omega_{\delta} = 1659$ en supposant que les maxima des bandes donnent exactement la fréquence de vibration. Or, Suhrmann et Breyer (85) indiquent que la précision avec laquelle ces maxima sont déterminés ne dépasse guère 100 cm^{-1} pour la bande 5118 , et qu'elle est encore moindre pour les deux autres bandes. C'est pourquoi, dans notre calcul, toutes les incertitudes s'accumulent sur la fréquence ω_{π} pour laquelle l'erreur résultante peut dépasser 100 cm^{-1} . Nous pouvons donc identifier les fréquences ω_{σ} et ω_{π} avec celles que nous observons dans l'effet Raman $\omega_{\sigma} \sim 3435\text{-}3500$ et $\omega_{\pi} \sim 3180\text{-}3330 \text{ cm}^{-1}$, ces nombres variant avec la température (cf. § 2, II). Dans l'infrarouge on observe une fréquence 3450 cm^{-1} , que nous pouvons identifier avec notre fréquence ω_{σ} . La bande ω_{π} au contraire se trouve dans le spectre infrarouge entremêlée avec $2\omega_{\delta}$, si bien que les données Raman sont beaucoup plus sûres.

La bande 3640 cm^{-1} du spectre Raman est très proche de la bande 3630 du spectre de la vapeur, nous la désignerons par ω'_{π} et nous reviendrons plus tard (§ 6, IV) sur cette question.

Le tableau suivant (tableau XIII) présente la comparaison entre les fréquences observées et calculées des harmoniques supérieurs du spectre infrarouge. Nous avons pris pour fréquences fondamentales :

$$\omega_{\delta} = 1660, \omega_{\pi} = 3280 \text{ et } \omega_{\sigma} = 3450 \text{ cm}^{-1}.$$

Etant donnée l'imprécision des mesures, le calcul a été fait sans tenir compte de l'anharmonicité ni du couplage de vibration (formule 1). Il en résulte qu'en gros les fréquences

ainsi calculées sont supérieures aux fréquences observées. L'emploi de la formule précise (2) serait illusoire car les mesures actuelles ne permettent pas de déterminer avec sûreté les coefficients a_{ik} du liquide. Entre parenthèses se trouvent les fréquences calculées des bandes non observées. On voit qu'elles sont toujours plus basses que les fréquences observées, ce qui d'après la remarque précédente empêche de modifier notre tableau de correspondance.

TABLEAU XIII

Analyse du spectre infrarouge de l'eau.

Composition des fréquences			Fréquences observées	Fréquences calculées	Différences calc.-obs.
ν_ρ	ν_π	ν_δ			
0	0	1	1 660	1 660	10
0	1	0	3 185 (?)	3 280	95
1	0	0	3 450	3 450	0
1	0	1	5 118 $\pm$ 100	5 110	— 8
1	1	0	6 780 $\pm$ 200	6 730	— 50
1	1	1	8 470 $\pm$ 200	8 390	— 80
1	2	0	»	(9 890)	»
3	0	0	10 204 $\pm$ 200	10 350	146
1	2	1	»	(11 550)	»
3	0	1	11 830 $\pm$ 100	12 010	180
1	3	0	»	(13 110)	»
3	1	0	13 330 $\pm$ 100	13 360	300
1	3	1	»	(14 770)	»
3	1	1	15 020 $\pm$ 100	15 290	270
1	3	2	»	(16 430)	»

4. Contrôle de l'analyse précédente par d'autres résultats expérimentaux. — a) *Nombre de fréquences observables dans l'effet Raman.* — Plazcek (86) a montré récemment que pour une molécule de la classe de symétrie C_{2v} , comme l'eau, les trois fréquences fondamentales sont observables dans l'effet Raman, ce qui est d'accord avec notre analyse.

b) *Influence des champs électriques environnants.* — D'après Teller (communication verbale) on peut prévoir que les fréquences liées à de petites variations du moment électrique seront particulièrement sensibles à l'influence d'un champ électrique extérieur. D'après Weizel (56) les deux vibrations symétriques de la molécule d'eau entraînent des changements très faibles du moment électrique ; c'est seulement en faisant cette supposition qu'on peut expliquer les règles de sélections trouvées par Mecke dans l'infrarouge. On peut donc s'attendre à trouver les fréquences ω_π et ω_δ particulièrement sensibles aux champs électriques des ions dans des solutions et aux changements de température qui correspondent à des variations du champ électrique des molécules environnantes. Ceci est évidemment le cas pour les fréquences Raman 1 659 et 3 221, comme on le voit aux tableaux II et V.

Pour ces effets, notre définition des fréquences fondamentales est donc en bon accord avec la théorie. Malheureusement il n'en est plus du tout de même pour la polarisation.

c) *Polarisation des raies Raman.* — D'après la théorie générale, qui a été vérifiée sur de nombreux exemples, le facteur de dépolarisation d'une fréquence symétrique doit être très petit, et dépendre du rapport des axes de l'ellipsoïde de polarisabilité (Plazcek (86), p. 359, Cabannes (87)). Par contre, celui d'une fréquence asymétrique doit être environ 6/7 indépendamment des propriétés particulières de la molécule observée. Cette théorie n'est rigoureusement applicable qu'aux gaz où les vibrations des diverses molécules sont absolument indépendantes, et où elles peuvent tourner librement de sorte que toutes les orientations soient également probables. Cependant Plazcek et Teller (88) ont montré que le résultat concernant la fréquence asymétrique dégénérée doit être valable encore pour les liquides, même pour les liquides avec une rotation très gênée, à condition

que statistiquement, dans un espace petit par rapport à la longueur d'onde excitatrice, on puisse rencontrer *toutes* les orientations de la molécule. Nous devons donc nous attendre à trouver un facteur de dépolarisation assez petit pour les bandes 1 659 et 3 221, et 6/7 pour la fréquence 3 435 cm^{-1} , si on a le droit de la considérer comme une fréquence asymétrique au sens propre du mot. Or, Cabannes et de Riols (8) ont trouvé $\rho \approx 0,4$ pour 1 659, 0,3 pour 3 435 et une valeur encore plus petite (qu'ils n'indiquent pas) pour la fréquence 3 221. Ce résultat, bien que montrant que les deux bandes proviennent de deux vibrations différentes, contrairement à la supposition de Kastler (89), n'est en accord avec notre analyse que pour les fréquences 1 659 et 3 221. Deux solutions sont possibles : ou bien la fréquence ω_τ n'est pas la fréquence asymétrique fondamentale, quoique sa correspondance avec ω_τ du spectre infrarouge paraisse s'imposer (§ 3), ou bien, la théorie de la polarisation des raies Raman ne peut pas s'appliquer au cas de l'eau, qui à la température d'observation se rapprocherait plus d'un cristal que d'un gaz, c'est-à-dire que la diffusion de lumière par deux molécules voisines ne serait pas complètement incohérente à cause d'un couplage entre les mouvements des deux molécules. C'est cette hypothèse que nous accepterons car c'est elle qui nous permet actuellement de faire l'analyse la plus cohérente du spectre de l'eau liquide.

5. Autres possibilités d'analyse. — Considérons maintenant les autres explications des bandes 3 221 et 3 435 telles qu'elles ont été envisagées par différents auteurs.

a) $3\ 220 = 2\omega_8$. — Ellis et Sorge (90) considèrent la bande 3 220 comme correspondant à $2\omega_8$ et les bandes 3 435 et 3 580 comme les fréquences π et σ . Cette explication se heurte à des objections graves :

1) Jamais dans l'effet Raman, sauf s'il y a résonance avec

une autre fréquence, les harmoniques supérieurs ne peuvent être plus intenses que le fondamental. Or, la bande 3 220 est beaucoup plus intense que la bande 1 659 dont elle serait un harmonique.

2) Comme nous l'avons montré plus haut expérimentalement, l'influence des ions sur les deux bandes 1 659 et 3 220 est opposée. Tandis que la première devient plus forte, la seconde décroît quand on passe de l'eau pure à la solution. L'intensité de la première dépend essentiellement du cation, celle de la seconde de l'anion.

b) *Hypothèse de la résonance.* — G. B. B. M. Sutherland (19) a fait une suggestion beaucoup plus intéressante qu'il faudra soumettre, avant de l'écarter, à une analyse plus approfondie. A cause de l'anharmonicité des fréquences, des interactions entre des termes de même classe de symétrie sont possibles. Ces interactions deviennent surtout importantes, si les niveaux des deux vibrations se trouvent par hasard au voisinage l'un de l'autre, ou, ce qui est plus fréquent, si le fondamental d'une vibration est voisin de l'un des premiers harmoniques d'un autre fondamental. Dans ce cas l'interaction devient très importante : elle conduit à un dédoublement, à une sorte de répulsion des niveaux, à un changement profond des intensités, ou même à l'apparition de bandes interdites par les règles de sélection. Fermi le premier (44) est parvenu à expliquer ainsi le spectre de CO_2 . On peut essayer d'appliquer cette même théorie à la molécule H_2O dans l'état liquide, où les niveaux $2\omega_2$ et ω_π sont suffisamment voisins ($2 \cdot 1\,660 = 3\,320$; $\omega_\pi = 3\,330 \text{ cm}^{-1}$).

A cette hypothèse s'oppose une série de difficultés :

1° Elle aurait pour conséquence un lien étroit entre le rapport des intensités des bandes 3 220/3 435 et l'intensité de la bande 1 660. Or, nos expériences sur les solutions salines nous ont montré que l'intensité de la bande 3 220 dépend essentiellement de l'anion, tandis que celle de la bande 1 659 varie d'un cation à l'autre, comme le montre le tableau XIV.

TABLEAU XIV

Variation des intensités des bandes de l'eau dans les solutions salines.

Electrolyte	conc. moléc.	I : I ₃₄₃₅	
		1 659	3 221
Mg(NO ₃) ² . .	5	64	57
Ca(NO ₃) ² . .	4,4	92	56
Sr(NO ₃) ² . .	3,4	25	49
H ² O.	»	22	75

2° Un second fait contraire à l'hypothèse de Sutherland est le résultat que nous avons obtenu pour l'effet Raman de l'eau lourde, résultat que nous rapporterons ailleurs en détails (Bauer et Magat (91)). On observe dans l'eau lourde trois bandes intramoléculaires fondamentales : $\omega_{\delta} = 1\,207$, $\omega_{\pi} = 2\,389$ et $\omega_{\sigma} = 2\,509\text{ cm}^{-1}$. Dans ce cas le premier harmonique de ω_{δ} se confond avec l'un des niveaux observés, ω_{π} , alors que dans la théorie de Fermi-Sutherland il devrait se trouver entre les deux fréquences observées. En utilisant les données du spectre infrarouge pour la vapeur D²O nous pouvons former le tableau suivant (tableau XV), qui permet de comparer les fréquences de vibration des molécules H²O et D²O.

TABLEAU XV

Comparaison des fréquences de H²O et D²O.

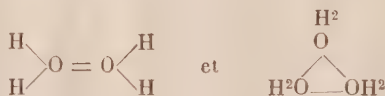
Mode de vibration 8 888	H ² O			D ² O		
	vapeur	liquide	$\Delta\nu$	vapeur	liquide	$\Delta\nu$
ω_{δ}	1 615	1 659	44	1 185 (90)	1 207	19
ω_{π}	3 630	3 221	— 419	2 666 (29)	2 389	— 277
ω_{σ}	3 795	3 435	— 360	2 775 (90)	2 509	— 266

Il existe donc un parallélisme complet entre les deux molécules.

3^o Enfin, si la température augmente, la bande 3 220 se déplace vers 3 320 tout en conservant son écart avec la bande 3 435 qui devient 3 520. Comme la bande 1 659 change peu et tend probablement à diminuer de fréquence, le dédoublement à température élevée ne peut plus être expliqué par une résonance. L'hypothèse de Sutherland se heurte donc à des difficultés au moins aussi grandes que la nôtre (§ 4).

c) *Formation de complexes.* — Par contre il semble tout à fait impossible d'admettre la théorie mise surtout en avant par Rao (37) et l'école hindoue ainsi que Cabannes et de Riols (8), qui cherchent à attribuer les différentes bandes observées dans le spectre Raman à différents polymères de l'eau. Il y a trois faits qui nous permettent d'écarter cette hypothèse :

1^o Comme il sera montré plus bas, des complexes définis de la forme



admis par Rao sont énergétiquement impossibles si l'on n'imagine pas des forces nouvelles *ad hoc* d'interaction moléculaire (cf. VI, § 6).

2^o Cette hypothèse n'est pas en accord avec les résultats obtenus aux rayons X.

3^o Le rapport de concentration des différentes espèces de complexes, donnant naissance aux fréquences 3 220, 3 425, 3 580 cm⁻¹, devrait être changé par une pression assez grande pour modifier très sensiblement le volume de l'eau. Comme les fréquences des divers complexes sont très différentes l'une de l'autre, on devrait observer une variation sensible dans le spectre infrarouge de l'eau. Or, Collins (92) a étudié le

spectre de l'eau sous une pression de 5.000 kg/cm^2 , ce qui conduit d'après Bridgman (93) à une variation de volume de 13 0/0 environ (1,0000 à 0,8703), sans pouvoir observer de déplacement des bandes infrarouges.

Nous pouvons donc résumer ce paragraphe en disant que les hypothèses de Rao ou d'Ellis et Sorge peuvent être définitivement écartées ; l'hypothèse de Sutherland, quoiqu'expliquant bien toute une série de faits expérimentaux, est en désaccord avec l'expérience en ce qui concerne les positions relatives des diverses bandes aux diverses températures et leur intensité dans des solutions électrolytiques et la structure du spectre de la molécule D_2O . L'hypothèse que nous avons mise en avant plus haut peut être en contradiction avec les mesures du facteur de dépolarisation, mais il est possible que la structure quasi-cristalline du liquide permette d'expliquer ce désaccord.

6. Influence de la température sur les vibrations intramoléculaires de l'eau. — L'influence de la température sur le spectre infrarouge de l'eau a été très soigneusement étudié par Collins (71). Malheureusement ses résultats, ne se rapportent pas aux bandes fondamentales mais à des combinaisons. Leur explication comporte donc nécessairement une certaine partie d'arbitraire.

Nous ferons simplement la remarque suivante relative à nos observations sur les bandes Raman de l'eau ; nous avons vu qu'à haute température la bande 3 200 est affaiblie, tandis qu'apparaît une nouvelle bande 3 600, que nous avons désignée par ω'_π . Il est fort probable que les deux bandes correspondent à la même vibration π , avec cette différence que 3 600 appartient aux molécules tournant librement, tandis que $3\,200 \text{ cm}^{-1}$ provient des molécules fortement liées à leurs voisins, c'est-à-dire de celles qui ne possèdent pas assez d'énergie pour tourner librement. Quand la température

augmente, le nombre des molécules libres croît, la contribution des molécules de fréquences ω'_π devient de plus en plus importante. D'autre part la bande δ se trouve, dans la vapeur et donc probablement dans le liquide à haute température, déplacée vers les faibles fréquences. On prévoit que les harmoniques contenant les vibrations π en σ soient déplacées fortement vers les grandes fréquences quand la température augmente, et que celles contenant la fréquence δ le soient moins. Cette remarque est vérifiée en gros par l'expérience ⁽¹⁾ ⁽²⁾.

7. Bandes intermoléculaires. — Les tableaux 10 et 11 montrent que certaines bandes observables dans le spectre Raman et dans le spectre infra-rouge de l'eau liquide n'ont pas de correspondantes dans le spectre de la vapeur et ne peuvent pas par conséquent être décrites à l'aide des trois fréquences fondamentales. Nous avons rassemblé ces fréquences dans le tableau XVII. On voit que pour les décrire il faut admettre encore 3 ou mieux 4 fréquences supplémentaires. Nous avons appelé ces fréquences des fréquences intermoléculaires ou extérieures (voir p. 33), pour signaler qu'elles représentent des vibrations de toute une molécule par rapport aux autres, vibrations très analogues à celles

(¹) Cette hypothèse de l'origine de la bande 3 600 est supportée par la remarque suivante : si l'on calcule l'énergie « de formation des molécules donnant naissance à la bande 3 600 » et l'énergie « de destruction des molécules donnant naissance à la bande 3 200 », à partir de l'intensité de ces deux bandes aux différentes températures on trouve dans les deux cas des valeurs de l'ordre de 2 kcal. Or, c'est l'ordre de grandeur de l'énergie « d'activation » de la rotation au tour de l'axe de symétrie de la molécule (chap. VI, § 4).

(²) Cette remarque peut être généralisée : la variation de l'intensité et de la position des bandes infrarouges avec la température dépend de la composition de la bande et des variations correspondantes des fondamentales.

des réseaux dans les corps solides. Nous montrerons tout à l'heure que certaines de ces fréquences peuvent être calculées assez exactement à l'aide du modèle de la molécule de l'eau et de structure quasi-réticulaire qui existe localement dans l'eau liquide d'après les résultats de Stewart (38), Meyer (94) et d'autres sur la diffraction des rayons X.

TABLEAU XVII

Analyse des bandes intermoléculaires de l'eau liquide.

Mode de vibration							Fréquences observées en cm^{-1}		Fréquences calculées en cm^{-1}
ν_σ	ν_π	ν_δ	ν_{1_1}	ν_{1_2}	ν_{1_3}	ν_0	Infra-rouge	Raman	
0	0	0	0	1	0	0	»	60	(60)
0	0	0	0	0	0	1	»	152-225	166!
0	0	0	0	0	0	1	510	500	570!
0	0	0	1	0	0	0	670	740	(700)
0	0	1	0	1	0	0	1 710	»	1 720
0	0	1	0	0	0	1	1 850	»	1 820
0	0	1	0	0	1	0	2 135	2 135	2 160
1	0	0	0	0	1	0	4 023	4 024	3 950
1	0	1	0	0	1	0	5 590	»	5 620

Nous avons mis entre parenthèses les fréquences que nous avons choisies comme fréquences fondamentales et nous avons pourvu d'un point d'exclamation celles que nous avons calculées dans le dernier chapitre de ce travail

L'interprétation de la fréquence, 60 cm^{-1} trouvée par Bolla n'est pas évidente : elle peut correspondre à une vibration ou à une rotation. Nous la considérons néanmoins comme fréquence de vibration intermoléculaire, car la bande 1710 cm^{-1} ne peut être qu'une combinaison de cette fréquence avec la fréquence de déformation 1660 . Par contre, il n'est pas impossible que la bande $700\text{-}740 \text{ cm}^{-1}$, que nous avons décrite comme fondamentale intermoléculaire ne soit pas une combinaison des deux bandes 160 et 500 .

La bande 152-225 est, comme on le verra plus tard, la bande de vibration symétrique, elle correspond à une oscillation simultanée vers une molécule centrale de toutes les molécules qui l'entourent. Si le réseau était infini dans le liquide, comme dans les cristaux, cette bande ne pourrait pas apparaître dans le spectre Raman au moins au premier ordre, comme l'a montré Fermi (95). Par contre, si comme dans les liquides, il n'existe que des édifices réticulaires locaux où la corrélation ne s'étend qu'à un petit nombre de molécules, la bande est observable au premier ordre [Cf. Magat (18)].

Nous pouvons essayer de calculer approximativement cette fréquence.

Lindemann (96) a établi une formule connue, qui permet de calculer les fréquences de vibration d'un réseau atomique connaissant son point de fusion T_f . Cette formule retrouvée ensuite par Einstein (97) et Gruneisen (98) est bien vérifiée par l'expérience, elle s'écrit :

$$\omega = CR^{1/2}N^{1/3} \sqrt{\frac{T_f}{MV^{2/3}}} \quad (4)$$

où $C = 2,75$ est une constante, R constante de gaz, N le nombre d'Avogadro, M la masse et V le volume moléculaires.

$$R^{1/2}N^{1/3} = 0,77 \cdot 10^{12} \text{g}^{1/2} \text{cm}^3/2 \text{sec}^{-1} \text{degré}^{-1/2}.$$

Gruneisen a montré qu'au voisinage du point de fusion il devait exister dans le liquide une fréquence peu différente de celle du solide. Nous admettons que la validité de la formule de Lindemann s'étend aux réseaux moléculaires pour les vibrations *symétriques intermoléculaires*, car celles-ci ne diffèrent pas essentiellement de celles d'un réseau atomique. D'autre part, la remarque de Gruneisen se justifie mieux dans le cas d'un liquide polaire à structure quasi-

cristalline, que pour un métal fondu. En introduisant les valeurs numériques : $T_f = 273^\circ$, $M = 18$ g., $V = 18$ cm³, on déduit :

$$\omega_0 = 160 \text{ cm}^{-1}.$$

L'accord avec l'expérience est satisfaisant étant donnée surtout la grossièreté des hypothèses.

La bande 500 cm^{-1} correspond à une oscillation d'une molécule de l'eau autour de la direction d'énergie minimum, probablement autour de l'axe perpendiculaire à son plan. Cette oscillation doit avoir une fréquence assez élevée car le moment d'inertie correspondant est très petit, et, comme on le verra plus tard les forces de rappel relativement grandes. Nous préciserons plus tard le calcul; signalons seulement que, d'après la théorie, cette vibration doit apparaître dans le spectre infra-rouge, ce que l'expérience vérifie.

D'autre part, Bernal et Tamm (99) parviennent à représenter l'énergie de H_2O au zéro absolu à l'aide de deux fonctions de Debye avec les fréquences 175 et 600 et trois fonctions d'Einstein avec les fréquences intermoléculaires de l'eau.

CHAPITRE V

Constitution des liquides. Forces intermoléculaires.

1. Conception moderne de l'état liquide. — Jusqu'à ces dernières années on avait l'habitude de considérer les liquides comme des gaz condensés; on admettait, au moins à la température ordinaire, que les molécules du liquide se trouvent en plein désordre — « plein désordre » signifie qu'à partir d'une molécule donnée toutes les orientations de ses voisines, toutes leurs positions dans l'espace sont également probables. Ou bien, s'il y a une orientation, elle est de même ordre de grandeur que celle que Debye (100) admet dans les gaz dipolaires : les molécules tournent toujours librement, mais demeurent un temps plus long dans l'orientation du minimum de l'énergie potentielle. On trouvera cette conception à la base des travaux de O. Herzog et Kudar (101) sur les trajectoires libres des molécules dans les liquides, les chocs, etc.; ou encore du mémoire de Jowett (102) sur la fréquence des chocs entre des molécules de différentes espèces dans un milieu liquide.

Mais une série de travaux des dernières années a montré qu'elle n'est plus soutenable. Le premier qui supposa implicitement un ordre parfait dans les liquides, au zéro absolu, fut Nernst (103) quand il formula son principe de thermodynamique en annulant l'entropie de toute phase *condensée* au zéro absolu, l'entropie étant proportionnelle au logarithme de la probabilité. Ceci suppose le même degré d'ordre dans une phase condensée non solide au zéro absolu, que dans un cristal, les deux phases se distinguant uniquement

par leur « énergie », celle du cristal étant plus basse. Cette hypothèse n'a pas encore été démontrée expérimentalement [Keesom (104) (105), Simon (106)].

Cette structure quasi-cristalline des liquides n'est pas suggérée seulement par la thermodynamique. Toute une série de phénomènes nous y conduisent. Déjà L. Brillouin (111) a montré que l'extension aux liquides de la théorie des chaleurs spécifiques de Debye se heurte à des difficultés insurmontables et même à des absurdités, si l'on s'en tient à la conception classique du liquide gaz condensé.

Ce sont surtout Debye et ses collaborateurs (107), puis Stewart (38), Noll (108), Prins et Zernicke (109) et bien d'autres qui ont démontré par la diffraction des rayons X l'existence d'une structure. Les diagrammes qu'on obtient sont naturellement des diagrammes analogues à ceux de Debye-Scherrer. Ce qui est remarquable, c'est qu'on trouve une structure ordonnée non seulement dans des liquides à molécules polaires comme l'eau, l'alcool, etc., mais aussi lorsque les molécules ont une symétrie électrique supérieure, comme le mercure, les gaz rares et le benzène. Cette structure ne disparaît d'après Noll (108) dans certains liquides (éther éthylique) que quelques dizaines de degrés au-dessous de la température critique. Briegleb (110) arrive au même résultat en étudiant l'effet électro-optique (effet Kerr). C'est l'ellipsoïde des polarisibilités qui dans le cas des molécules non polaires détermine leur orientation mutuelle.

D'autre part nous avons montré (18 b, voir aussi le paragraphe précédent) l'existence dans le spectre Raman de l'eau de bandes discrètes attribuables à des fréquences extérieures ou intermoléculaires, ceci en contradiction formelle avec les calculs de Plazcek (39) qui prévoyait pour les liquides non des bandes discrètes, mais une bande continue partant de fréquences très petites et s'étalant assez loin. Cette bande devait être due en partie aux rotations plus ou moins gênées,

en partie aux vibrations entre molécules se trouvant à des distances très variables.

Plus tard Gross et ses élèves (112) ont montré pour d'autres substances que l'eau (pour l'éther éthylique et le benzène) que la large bande qui part de la raie excitatrice, s'étale jusqu'à $100\text{--}124\text{ cm}^{-1}$ et qu'on croyait jusqu'à présent due à la rotation, est constituée par des bandes de vibration élargies, mais situées aux mêmes endroits que dans les cristaux. La rotation libre se trouve donc pratiquement supprimée dans ces liquides. Debye (113), Bernal et Fowler (114) arrivent aux mêmes résultats en comparant les constantes diélectriques des liquides à celles des mêmes corps à l'état gazeux.

Il est naturel que cette nouvelle conception des liquides ait complètement modifié nos idées sur l'« association ». Jusqu'à présent, on était conduit à admettre en règle générale (Boer et van Arkel (115)) la formation de complexes constitués par 2,3 ou 4 molécules au maximum formant un tout et nettement distincts des autres complexes ou des molécules libres. Actuellement cette association par paires (ou « association proprement dite ») est considérée comme un événement exceptionnel. L'existence de cette association est liée à une série de conditions très rarement remplies, concernant aussi bien la constitution électrique que des facteurs stériques très difficiles à formuler. Un exemple de pareilles associations est donné par les acides organiques de la série grasse. Dans la plupart des cas, par contre, « l'association » n'est rien d'autre que la structure quasi-cristalline locale du liquide. Cette structure s'étend à un nombre assez élevé de molécules.

Précisons ces idées. Les molécules entourant une molécule quelconque M ne sont pas distribuées au hasard. Il existe entre leurs positions, leur orientation et celle de la molécule M une corrélation déterminée, qui exprime en fonction

de la distance la probabilité de trouver une de ces molécules dans telle position et telle orientation.

Dans le cas des réseaux parfaits (cristaux homogènes dénués d'agitation thermique) cette probabilité serait égale à l'unité pour certaines positions fixées, nulle pour toutes les autres, indépendamment de la distance, ce qui correspond à un « facteur de corrélation » invariable, égal à l'unité. Dans les liquides ce facteur de corrélation diminue très vite quand la distance entre M et le point envisagé augmente. La probabilité de trouver une molécule dans certaines positions et orientations déterminées au contact immédiat de la molécule M est exprimée par une fraction p voisine de l'unité. Elle devient égale à p^2 pour la couche suivante etc. si bien que la corrélation réticulaire entre les molécules, bien que s'étendant à l'infini, devient pratiquement nulle, dès que la distance dépasse quelques diamètres moléculaires.

Les calculs théoriques sont plus sûrs dans les liquides que dans les solides parce qu'on connaît aussi bien les forces d'interaction que la structure des molécules, ce qui nous permet de prévoir dans chaque cas, quel mode d'association conduit à l'énergie la plus basse, par conséquent laquelle des deux associations, complexes ou structure quasi-cristalline, sera réalisée dans la nature. Ces calculs sont en général très compliqués, ils exigent l'emploi de modèles stéréochimiques et beaucoup de patience, car les interactions de deux molécules isolées dépendent en général de leur distance et de leurs orientations, ce qui fait au total, pour ce cas simple, 7 paramètres (voir M. Brillouin (116)). Néanmoins dans certains cas, comme celui de l'eau, les calculs peuvent être effectués au moins en partie. C'est à cette question qu'est consacré le reste de ce travail. Nous utiliserons le spectre intermoléculaire de l'eau pour contrôler les résultats des calculs.

2. Forces d'interaction de molécules neutres. — Le potentiel d'interaction U de deux molécules saturées peut être représenté par la formule générale :

$$U = -f(r) - \frac{a}{r^6} - \frac{2\mu^2\alpha}{r^6} - \frac{2\mu^2\alpha^2}{r^9} + \frac{b}{r^4} \quad (5)$$

Le premier terme comporte l'attraction électrostatique (ionique, dipolaire, quadrupolaire) dont le calcul exige parfois ⁽¹⁾ une connaissance assez profonde de la distribution des charges électriques à l'intérieur de la molécule (Wohl (117), Stuart (118), Magat (119), Bernal et Fowler (114)). La force exercée par une molécule sur une autre dépend en général de l'orientation mutuelle des molécules.

Le second terme représente les forces d'attraction dites forces de *dispersion* ou forces de London (120). Ces forces sont dues au mouvement oscillatoire des charges à l'intérieur de la molécule au zéro absolu. Ces forces apparaissent même entre molécules à symétrie électrostatique sphérique, les gaz rares par exemple. London a donné une formule exacte pour calculer la constante a de ce terme, en fonction des constantes spécifiques de la formule de dispersion de Heisenberg-Kramers. Comme on ne connaît pas encore les fréquences électroniques propres de la plupart des corps, London a donné en même temps une formule approximative.

$$a_L = 3/4 I \alpha^2 \text{ Volt-électron cm}^6 \quad (6 a)$$

où I est le potentiel d'ionisation, α la polarisabilité électronique de l'atome.

Slater et Kirkwood (121) ont donné une autre formule approchée :

$$a_{Sl} = 7,07 \cdot 10^{-12} \alpha^{3/2} s^{1/2} \text{ Volt-électron cm}^6 \quad (6 b)$$

(1) Ceci est nécessaire lorsque les distances des charges appartenant aux différentes molécules sont comparables aux distances des charges à l'intérieur d'une molécule, comme c'est le cas des liquides. Néanmoins on peut souvent se contenter de l'approximation quadrupolaire.

où s est le nombre d'électrons dans la couche extérieure de l'atome ou de la molécule. Cette formule paraît mieux représenter les faits que celle de London (Wohl (122), Briegleb (123), H. Ekstein et Magat (124).

Le troisième terme représente l'interaction entre le moment électrique permanent d'une molécule et le moment induit d'une autre ⁽¹⁾, le quatrième l'interaction des moments induits. Les deux derniers termes sont en général beaucoup plus faibles que les premiers.

Le cinquième terme enfin est la répulsion. Nous lui avons donné la forme ancienne de Born et non la forme exponentielle plus correcte du point de vue théorique, qui a été récemment proposée par Born et Mayer (126). Il n'existe pas encore de théorie générale des forces de répulsion, c'est pourquoi nous avons choisi la forme qui compte le plus de succès empiriques à son actif (Wohl (122)) ⁽²⁾. Les deux constantes de cette loi de répulsion peuvent être déterminées par une série de méthodes empiriques plus ou moins satisfaisantes. Nous en discuterons quelques-unes tout à l'heure.

Pour passer de l'énergie potentielle de deux molécules à l'énergie potentielle d'un réseau nous devons calculer l'interaction de notre molécule centrale avec toutes les molécules du réseau. Mais la puissance p de l'inverse de la distance étant assez élevée en général, le nombre de molécules dont l'interaction est notable, est faible. Born (127) a montré que la

(1) En réalité il faut tenir compte dans les liquides du fait que la polarisibilité dans des champs très élevés n'est pas indépendante du champ (Kirkwood (129)), mais l'effet global de la polarisation est si petit par rapport aux termes 1 et 2, que cette correction peut être négligée dans les calculs grossiers qui suivent.

(2) Nous montrerons à un autre endroit que les objections empiriques formulées par Slater (130) et Hojendahl (131) ne sont plus valables en toute rigueur si l'on emploie des formules de potentiel moins grossières que ces auteurs.

sommation $\sum_i \frac{a_p}{r_i^p}$ où i est l'indice de sommation parcourant toutes les molécules du réseau, peut être réduite à la sommation

$$\frac{a_p}{(d_{\min})^p} \sum_i \left(\frac{d_{\min}}{r_i} \right)^p = \frac{a_p}{(d_{\min})^p} M_s^p$$

$d_{\min}$ étant la distance (voir plus bas) minimum entre deux molécules. La somme, qu'on appelle M_s^p nombre de Madelung, dépend de p et de la structure S du réseau. Elle est connue pour un certain nombre de puissance p et de réseaux (Born (127), Hund (128), Ekstein et Magat (129)).

L'énergie potentielle par *molécule-gramme* s'obtient comme d'habitude en multipliant l'énergie d'une molécule par le nombre d'Avogadro N et divisant par 2. $d_{\min}$ s'exprime en fonction de $\mathcal{V}_0$ — volume moléculaire de la substance au zéro absolu à l'aide de l'équation

$$k4/3\pi N \left(\frac{d_{\min}}{2} \right)^3 = \mathcal{V}_0$$

k est une constante dépendant de l'empilement.

On peut donc écrire les différents termes de l'équation sous la forme générale de $\frac{A_j}{\mathcal{V}_j}$ où $j = \frac{p}{3}$; $A_j = a_p N \cdot 1/2 \cdot M_s^p$ exception faite pour le terme $f(r)$ que nous écrirons sous la forme $E(\mathcal{V})$. L'énergie potentielle du réseau s'écrit donc :

$$\Phi = -E(\mathcal{V}) - \sum \frac{A_j}{\mathcal{V}_j} + \frac{B}{l\mathcal{V}} \quad (7)$$

$$l = \frac{n}{3}$$

Remarquons que dans cette conception dynamique le diamètre de la molécule, c'est-à-dire la distance des centres de deux molécules voisines, est capable de prendre différentes valeurs suivant le phénomène étudié. Wohl (122) nous

apprend à distinguer sur la courbe du potentiel total (fig. 6), trois « diamètres » importants.

1° $d_{\min}$, diamètre correspondant au minimum de la courbe du potentiel : c'est la distance à laquelle se trouvent les molécules au zéro absolu. Ce diamètre est naturellement différent pour le cas de deux molécules isolées et pour le cas de deux

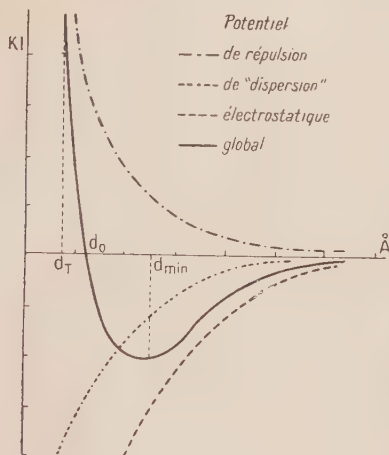


Fig. 6.

molécules à l'intérieur du liquide (Wohl (122), Ekstein et Magat (124)).

2° d_0 abscisse de l'intersection de la courbe du potentiel avec l'asymptote horizontale Od .

3° d_T , distance à laquelle peuvent s'approcher deux molécules ayant une énergie cinétique relative kT . C'est en gros d_T qu'on détermine à l'aide de la formule de Sutherland à partir du frottement interne des gaz.

On a toujours $d_T < d_0 < d_{\min}$.

3. Détermination des constantes B et n de la loi de répulsion. — Diverses méthodes ont été développées par différents

auteurs pour déterminer B et n . Nous en parlerons dans un autre travail. B peut en général être éliminé grâce à l'équation de stabilité du réseau :

$$\left(\frac{d\Phi}{d\mathcal{V}}\right)_0 = 0 \quad (8a)$$

$$\frac{lB}{\mathcal{V}_0^l} = \mathcal{V}_0 \left[-E'(\mathcal{V}_0) + \sum \frac{jA_j}{\mathcal{V}_0^{j+1}} \right] \quad (8b).$$

Signalons ici quelques méthodes très grossières pour évaluer n . On a à choisir en général entre des méthodes théoriquement correctes mais conduisant à des calculs très compliqués (Wohl (122), Lennard Jones et Taylor (132)) ou exigeant une connaissance des nombres M_s^p et des méthodes sommaires, sans fondement théorique. Comme les grandeurs que nous voulons calculer dans les chapitres suivants ne dépendent qu'assez faiblement de la *valeur exacte* de n , nous avons opté pour ces dernières.

1° On admet que la valeur de n pour un ion ou pour une molécule saturée du type d'un gaz rare est la même que pour ce gaz rare (Lennard-Jones (133)).

2° On forme le rapport $\left(\frac{d_{\min} - d_T}{d_{\min}}\right)$ pour des substances dont on connaît n par un procédé rigoureux et on leur compare le même rapport pour la substance dont on veut calculer n (Magat (134)).

3° Un procédé encore plus grossier est applicable dans certains cas, où les molécules sont au contact par deux atomes bien définis dont on connaît les constantes n_1 et n_2 par rapport à des atomes de même espèce. Dans ce cas on peut essayer d'admettre :

$$n_{12} = \frac{n_1 + n_2}{2}. \quad (9)$$

4° Le dernier procédé facilement applicable et n'exigeant pas la connaissance des valeurs M_s^p est celui qu'a proposé Slater (130).

D'après Born et Landé (135), on peut écrire pour les solides (et moins rigoureusement pour les liquides) :

$$d\Phi = -pd^3\gamma,$$

où Φ est l'énergie potentielle totale du système et p la pression, d'où :

$$-p = \frac{d\Phi}{d^3\gamma}.$$

Comme d'autre part la compressibilité κ est définie par :

$$-\kappa_0 = \frac{1}{\gamma_0} \left(\frac{d^2\gamma}{dp} \right)_0,$$

nous pouvons écrire :

$$-\frac{1}{\kappa_0} = \gamma_0 \left(\frac{d^2\Phi}{d^2\gamma^2} \right)_0$$

(l'indice $_0$ signifie que le calcul se rapporte au zéro absolu). Slater cherche maintenant l'expression correspondante pour le coefficient de pression de la compressibilité Ψ , qui est défini par :

$$\Psi_0 = \frac{1}{\kappa_0} \left(\frac{d\kappa}{dp} \right)_0 = \frac{1}{\kappa_0 \gamma_0} \left(\frac{d^3\gamma}{dp^2} \right)_0,$$

d'où :

$$\Psi_0 = \frac{1}{\kappa_0 \gamma_0} \frac{d^3\Phi}{d^3\gamma^3} \left(\frac{d^2\gamma}{dp} \right)_0^3.$$

Si nous introduisons maintenant dans cette expression le potentiel de molécules dipolaires ⁽¹⁾ :

$$\Phi = -\frac{E}{r^3} - \frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^4},$$

$$r = \sqrt[3]{\gamma}$$

(1) Nous avons pris le cas du champ électrique « dipolaire symétrisé » car nous pouvons approximer le champ de la molécule d'eau à grande distance par le champ de son dipole (approximation 0). L'influence de l'ordre du multipole sur la valeur de n est d'ailleurs très petite.

et éliminons B par la condition d'équilibre :

$$\left(\frac{d\Phi}{dr} \right)_0 = 0,$$

nous trouvons par un calcul élémentaire :

$$n = 3\Psi_0/x_0 - 12 - 9\rho \left(\frac{n-6}{n-3} \right) \quad (10)$$

$$\rho = \frac{A}{r^6} : \frac{E}{r^3}.$$

Nous voyons : 1° que l'influence du terme $\frac{A}{r^6}$ sur la valeur de n est petite ;

2° que les facteurs de structure M_s^n n'interviennent pas, les valeurs absolues de différents termes s'éliminant de l'équation (10) ;

3° que n est la différence de deux nombres assez grands, dont l'un est donné *a priori* et l'autre par l'expérience. Sa valeur dépend donc très sensiblement de petites erreurs dans la détermination de x et de Ψ .

CHAPITRE VI

Calcul de quelques propriétés de l'eau liquide à partir d'un modèle de la molécule H^2O .

1. Quelques remarques générales. — Dans les paragraphes qui suivent nous avons essayé de calculer à partir d'un modèle moléculaire très grossier, diverses propriétés de l'eau liquide, que nous considérerons comme un cristal. Naturellement on ne peut espérer obtenir ainsi qu'un ordre de grandeur. Il est remarquable que l'accord avec l'expérience soit parfois très satisfaisant. C'est pourquoi, malgré la grossièreté du modèle, nous avons tenu à utiliser les données les plus modernes pour les différentes grandeurs intervenant dans nos calculs.

Nous croyons que l'introduction par Bernal et Fowler (114) d'un modèle quadropolaire pour l'eau est un progrès décisif, mais nous nous rendons bien compte que les calculs exacts exigeront un modèle électrostatique plus détaillé. D'autre part, nous avons presque complètement négligé dans nos calculs la polarisation électronique des molécules dans le champ de leurs voisines, c'est-à-dire les termes 3 et 4 de l'équation 5:

2. Les constantes caractéristiques et la structure de la molécule H^2O . — a) *Quelques constantes caractéristiques.* — Dans un travail dont nous avons beaucoup parlé dans les chapitres précédents, Mecke (51) a déterminé à partir du spectre de rotation-vibration de l'eau les distances et les angles caractéristiques de la molécule H^2O . Ces données qu'on peut considérer comme définitives sont ;

distance des noyaux $H - O = 0,970 \text{ \AA}$; distance des noyaux

$$H - H = 1,539 \text{ \AA}; \text{ angle } \widehat{HOH} = 105^\circ = \varphi.$$

D'autre part, la diffraction des rayons X nous donne dans le liquide la distance moyenne de deux molécules, ou plutôt la distance des noyaux d'oxygène voisins qui est (extrapolée à 0° K) $2,72 \text{ \AA}$ (38). On peut poser cette distance égale au diamètre $d_{\min}$, de la molécule H_2O . Par ailleurs en calculant la densité à 0° K . par extrapolation d'après Cailletet-Mathias on obtient pour un empilement dense (ce qui n'est le cas que très approximativement), un diamètre moléculaire égal à $2,73 \text{ \AA}$.

Polarisabilité de la molécule d'après les données optiques $\alpha = 1,575 \cdot 10^{-24}$.

Potentiel d'ionisation $\approx 13 \text{ V}$. Nombre d'électrons extérieurs : 8.

Ceci donne pour le potentiel des forces de « dispersion » d'après Slater (formule 6b) $\frac{6,28}{r^6} \cdot 10^{-59} \text{ erg}$ et d'après London (formule 6a) $\frac{2,34}{r^6} \cdot 10^{-59} \text{ erg}$ (1).

b) *Structure électrique*. — La structure électrique est pour les grandes distances celle d'une dipole. Mais à des distances plus petites on est obligé d'ajouter un terme quadripolaire (2). C'est à Bernal et Fowler (114) que nous devons d'avoir indiqué une structure électrique raisonnable. Rappelons ici leur raisonnement.

Considérons la molécule H_2O comme constituée d'un ion

(1) Nous admettons ici une force de « dispersion » indépendante de la direction, avec une polarisabilité isotrope, ce qui n'est pas exact. Mais cette hypothèse est approximativement valable, car comme on verra plus tard, la disposition mutuelle de deux molécules voisines fait intervenir un phénomène moyen.

(2) Petites distances signifie, nous le répétons, distances des centres des molécules du même ordre que les distances entre les centres positifs et négatifs.

doublément négatif O et de deux ions positifs H. La position des charges serait alors celle de la figure 7 a, chaque charge étant $e = 4,778.10^{-10}$ u. e. s. Le moment électrique résultant de cette distribution des charges serait $5,6.10^{-18}$ u. e. s., c'est-à-dire 3 fois plus grand que le moment réellement observé dans le gaz par Sænger (136) et qui est 1,84 Debye (10^{-18} u. e. s.).

Mais par suite de la polarisation très grande de l'ion oxygène par les protons, le nuage électronique se déplace vers ces derniers et même au delà, la liaison devient homeopolaire et le moment électrique diminue par un mécanisme que l'on peut dissocier en deux :

1° Le centre de gravité des charges négatives se rapproche des noyaux d'hydrogène d'une distance x (fig. 7b).

2° La charge effective des ions H est diminuée par les

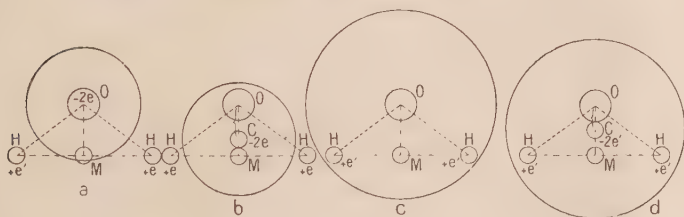


Fig. 7.

électrons qui les entourent maintenant (fig. 7c). Soit $e' < e$ cette charge effective.

3° D'où, au total, le schéma de la figure 7d. La valeur expérimentale du moment électrique nous conduit à choisir e' et x satisfaisant à $(0,5905 - x) e' = 0,1937e$. Bernal et Fowler ont posé $x = 0,15 \text{ \AA}$, $e' = 0,49e = 2,33.10^{-10}$ u. e. s., valeurs qui permettent de calculer le moment électrique du *p*-dihydroxyphényl (hydroquinone) $\text{HO}C^6\text{H}^4\text{OH}$ en bon accord avec l'expérience. Comme ce choix est un peu arbitraire et peut influencer sur le résultat final, nous avons exécuté une partie de calculs avec trois modèles différents :

1° Le déplacement du centre des charges négatives est nul, il y a seulement diminution des charges effectives, qui deviennent $e' = 1,567 \cdot 10^{10}$ u. e. s.

2° Il n'y a pas changement de charge, $e' = e$; $x = 0,39_6 \text{ \AA}$.

3° $e' \neq e$ et $x > 0$: nous avons adopté le modèle de Bernal et Fowler légèrement modifié en tenant compte des données de Mecke. Nous avons posé $x = 0,16_0 \text{ \AA}$; $e' = 0,450_8 e = 2,14^8 \cdot 10^{-10}$ u. e. s. Rappelons que ce modèle de Bernal et Fowler possède l'avantage de tenir compte du fait que les six électrons de l'atome (1) qui ne participent pas à la liaison sont peu déplacés.

c) *Détermination de n.* — Nous avons évalué n par les quatre procédés dont il est question dans le § 3 du V^e chapitre.

1° La valeur de n du Ne, le gaz rare iso-électronique avec la molécule H_2O est égale à 16 d'après Wohl (122).

2° Braune et Linke (137) ont déduit du frottement de la vapeur d'eau entre 20° et 406° C $d_T = 2,28_6 \text{ \AA}$ (1). En comparant cette valeur au diamètre $d_{\min}$ on trouve d'après le tableau de Magat (134) $15 < n < 20$, soit $n \sim 18$.

3° D'après K. Wohl (122) les valeurs de n pour H^2 et O^2 sont 9 et 21. En les introduisant dans l'équation 9 nous trouvons $n_{\text{H}^2\text{O}} \sim 15$.

4° En négligeant les forces de « dispersion » et de polarisation on peut simplifier la formule (10) (V. § 3). On obtient alors pour le cas d'un champ dipolaire :

$$n = 3\Psi_0/\alpha_0 - 12,$$

où, rappelons le, α_0 est la compressibilité et Ψ_0 le coefficient de la pression de la compressibilité, les deux à 0° K.

(1) Cette valeur est obtenue à l'aide de la formule de Sutherland, qui traite les molécules comme des billes incompressibles exerçant des forces d'attraction l'une sur l'autre.

Pour la compressibilité, on dispose des mesures d'Amagat (138) à des pressions entre 1 et 1.000 atm., et de Bridgman (93) entre 0 et 6 000-12 000 kg./cm². Les deux déterminations se raccordent assez bien dans l'intervalle de pression qui leur est commun. Par contre il est très difficile d'en déduire la valeur de la compressibilité à la pression zéro et surtout sa variation avec la pression dans cette région. Une autre difficulté est l'extrapolation à 0° K., l'intervalle mesuré étant extrêmement petit (273-313° K.) et la compressibilité changeant à cette température. Nous nous sommes donc fiés pour la variation avec la température à la formule de Röntgen (140) :

$$\kappa \cdot 10^6 = 51,2 - 0,04078t + 0,007296t^2$$

qui pour $t = -273^0$ C, donne $\kappa \cdot 10^6 = 44,6$; tandis qu'une autre formule indiquée dans Landolt-Börnstein (Vol. I) donne $\kappa \cdot 10^6 = 44,5$. Comme valeur de $\frac{d\kappa}{dp}$ à 0° C. nous avons adopté la valeur obtenue par extrapolation des mesures d'Amagat (138) $21,8 \cdot 10^9$, nombre très proche de celui qu'indique Land.-Börnstein I pour l'eau de source, $23 \cdot 10^9$. On en tire $\Psi = 44,6 \pm 2 \cdot 10^{-5}$. On trouve facilement pour n une limite supérieure à l'aide de :

$$3\Psi_{273}/\kappa_0 - 12 = 18,$$

en supposant que Ψ reste indépendant de la température, tandis que κ varie. On obtient une valeur plus probable en attribuant à κ et Ψ le même coefficient de température :

$$3\Psi_{273}/\kappa_{273} - 12 = 14.$$

On peut adopter pour cette méthode une valeur moyenne, $n \approx 16$.

On voit que les quatre méthodes, quoique toutes très grossières (les trois premières manquant de fondement théorique et la dernière dépendant extrêmement de l'extra-

polution), donnent des résultats assez concordants. Nous avons admis dans nos calculs ultérieurs une valeur moyenne $n_{H_2O} \approx 16$. Mais soulignons-le encore une fois, nos résultats ne dépendent que peu de la valeur *exacte* de n .

3. Configuration d'énergie minimum dans le cas de deux molécules. — Le calcul rigoureux de cette configuration élémentaire est déjà pratiquement impossible : nous avons

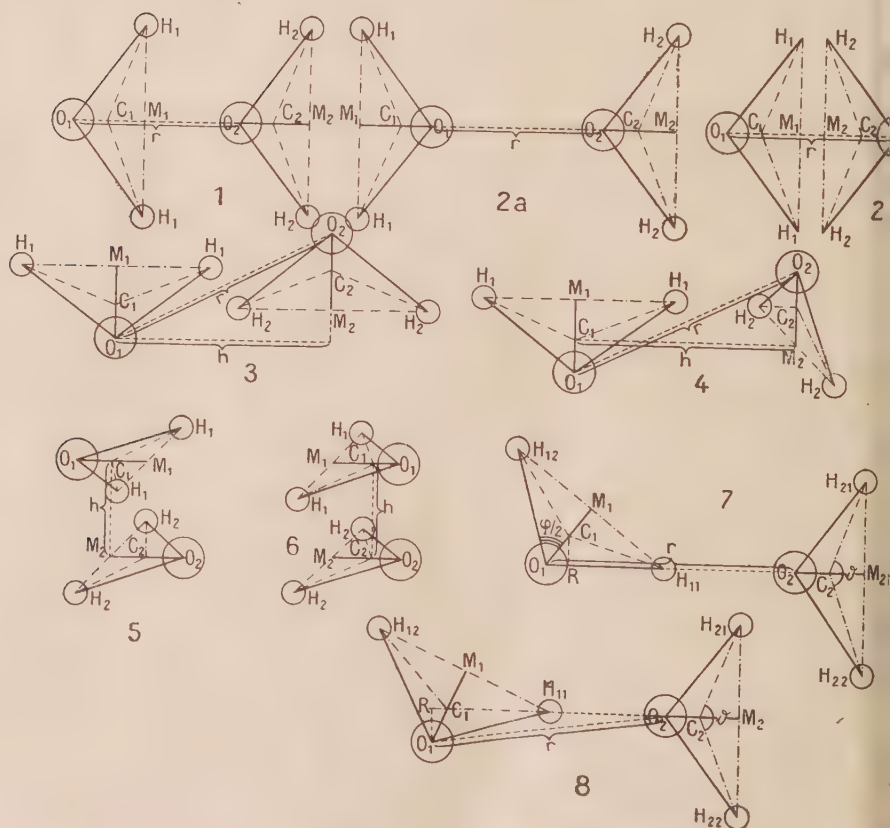


Fig. 8.

sept variables indépendantes : la distance des noyaux d'oxygène et les trois paramètres de rotation de chacune des molécules. Nous sommes donc forcés de limiter notre calcul à quelques positions privilégiées, que nous choisirons soit d'après le caractère de symétrie de notre modèle, soit parce que nous savons que ce sont des positions privilégiées pour des dipôles. Nous avons effectué le calcul avec les trois modèles électrostatiques que nous avons décrits dans le § 2 de ce chapitre. Nous appellerons les énergies électrostatiques correspondants : E_1 , E_2 et E_3 . Comme distance des noyaux d'oxygène nous avons admis $r_0 = 2,76 \text{ \AA}$, à 18° C . Nous avons rassemblé dans la figure 8 toutes les différentes positions mutuelles des molécules que nous avons étudiées.

1) La première position que nous avons choisie est la première position de Gauss (les axes des deux molécules dans le prolongement l'un de l'autre). On trouve facilement que l'énergie du système devient (HH, CM, distances à l'intérieur d'une molécule) :

$$E = e'^2 \left[- \frac{4}{\sqrt{(r_0 - \text{CM})^2 + \left(\frac{\text{HH}}{2}\right)^2}} - \frac{4}{\sqrt{(r_0 + \text{CM})^2 + \left(\frac{\text{HH}}{2}\right)^2}} + \frac{6}{r_0} + \frac{2}{\sqrt{r_0^2 + \text{HH}^2}} \right].$$

En introduisant les valeurs numériques on trouve :

$$E_1 = - 2,32 \cdot 10^{-13} \text{ erg} ; E_2 = + 7,52 \cdot 10^{-14} \text{ erg} ; \\ E_3 = - 1,96 \cdot 10^{-13} \text{ erg}.$$

2) On obtient la deuxième position, ou plutôt les deuxièmes positions a et b en faisant tourner l'une des deux molécules, puis l'autre, de 180° , dans leur propre plan. On trouve pour les deux positions et pour les trois modèles une répulsion assez importante. Pour la position $2a$: $E_3 = + 2,44 \cdot 10^{-13} \text{ erg}$ et pour la position

$$2b : E_3 = + 1,56 \cdot 10^{-12} \text{ erg}.$$

On voit donc que le modèle de $(\text{H}^2\text{O})^2$ proposé par Rao (p. 42) est énergétiquement impossible sans introduire des forces d'origine inconnue qui devraient être en outre assez importantes pour vaincre la répulsion électrostatique, cela était d'ailleurs évident *à priori*.

3) Une troisième configuration énergétiquement privilégiée dans le cas des dipôles est la position où les deux molécules sont dans le même plan avec leurs axes antiparallèles (seconde position de Gauss). L'énergie mutuelle est donnée par l'expression ($h = \sqrt{r_0^2 - (\text{OM} + \text{OC})^2}$):

$$E = e'^2 \left[-\frac{4}{h - \frac{\text{HH}}{2}} - \frac{4}{h + \frac{\text{HH}}{2}} + \frac{6}{\sqrt{h^2 + \text{M}^2}} \right. \\ \left. + \frac{1}{\sqrt{(h - \text{HH})^2 + \text{CM}^2}} + \frac{1}{\sqrt{(h + \text{HH})^2 + \text{CM}^2}} \right]$$

pour les trois modèles considérés on obtient les valeurs numériques: $E_1 = -1,30 \cdot 10^{-13}$ erg; $E_2 = +2,35 \cdot 10^{-12}$ erg;
 $E_3 = +6,69 \cdot 10^{-14}$ erg.

4) On obtient la quatrième position à partir de la troisième en tournant l'une des deux molécules de 90° autour de son axe de symétrie OM, de sorte que les plans des deux molécules soient perpendiculaires l'un sur l'autre. Le calcul donne $E_3 = -3,60 \cdot 10^{-13}$ erg.

5) On obtient la cinquième position en tournant la deuxième molécule de 90° autour de son axe de symétrie. Les molécules sont dans deux plans parallèles, normaux au plan des deux axes. L'énergie du système devient dans ce cas

$$(h_0 = \sqrt{r_0^2 - (\text{OM} + \text{OC})^2}) \\ E = e'^2 \left[-\frac{8}{\sqrt{h_0^2 + \left(\frac{\text{HH}}{2}\right)^2}} + \frac{6}{\sqrt{h_0^2 + (\text{CM})^2}} \right. \\ \left. + \frac{2}{\sqrt{h_0^2 + (\text{HH})^2 + (\text{CM})^2}} \right]$$

en introduisant les valeurs numériques correspondantes, nous trouvons :

$$E_1 = 1,14 \cdot 10^{-13} \text{ erg} ; E_2 = + 1,02 \cdot 10^{-12} \text{ erg} ; \\ E_3 = - 8,22 \cdot 10^{-14} \text{ erg}.$$

6) On voit facilement que si l'on inverse l'axe d'une des deux molécules (6^e position), on obtient une répulsion. L'énergie est dans ce cas :

$$E = e'^2 \left\{ + \frac{6}{h} + \frac{2}{\sqrt{h^2 + (HH)^2}} - \frac{8}{\sqrt{h^2 + CM^2 + \left(\frac{HH}{2}\right)^2}} \right\}$$

On en tire par exemple $E_2 = + 4,81 \cdot 10^{-13} \text{ erg}$.

7) Une septième configuration est suggérée par la symétrie *stérique* du modèle : elle consiste à mettre l'oxygène et l'axe OM de la molécule 2 dans le prolongement du trait de valence O — H de la molécule 1.

L'énergie s'écrit :

$$E = e'^2 \left\{ \frac{-2}{r_0 - OH + OC} + \frac{2}{\sqrt{(r_0 - OH + OM)^2 + \left(\frac{HH}{2}\right)^2}} \right. \\ + \frac{4}{\sqrt{(r_0 - OR + OC)^2 + CR^2}} - \frac{2}{\sqrt{(r_0 - OR + OM)^2 + \left(\frac{HH}{2} - CR\right)^2}} \\ - \frac{2}{\sqrt{[r_0 + OC - OH + HH \cos(90^\circ - \varphi/2)]^2 + [HH \sin(90^\circ - \varphi/2)]^2}} \\ - \frac{2}{\sqrt{(r_0 - OR + OM) + \left(\frac{HH}{2} + CR\right)^2}} \\ \left. + \frac{1}{\sqrt{[r_0 + OM - HH \cos[(90^\circ - \varphi/2)]^2 + [HH \sin(90^\circ - \varphi/2) + \frac{HH}{2}]^2}} \right\}$$

avec :

$$CR = - \frac{CH}{OH} OC \sin(180^\circ - \varphi) \quad OR = \sqrt{OC^2 - CR^2}$$

Nous obtenons pour les différents modèles :

$$E_1 = - 3,40 \cdot 10^{-13} \text{ erg} ; E_2 = - 7,75 \cdot 10^{-13} \text{ erg} ;$$

8) Une dernière configuration enfin est suggérée par la symétrie *électrostatique* du modèle : O_3M_2 dans le prolongement de C_1H_1 (fig. 8, 8), elle ne coïncide avec la précédente que pour le premier modèle, où le noyau d'oxygène est en même temps le centre des charges négatives.

L'énergie du système est :

$$E = e'^2 \left\{ -\frac{2}{C_1C_2 - CH} + \frac{4}{C_1C_2} + \frac{2}{\sqrt{(C_1C_2 - CH + CM)^2 + \left(\frac{HH}{2}\right)^2}} \right. \\ - \frac{4}{\sqrt{(C_1C_2 + CM)^2 + \left(\frac{HH}{2}\right)^2}} \\ - \frac{2}{\sqrt{(C_1C_2 + CH \cos(180 - \theta))^2 + [CH \sin(180 - \theta)]^2}} \\ \left. + \frac{1}{\sqrt{(C_1C_2 + CH \cos(180 - \theta) + CM)^2 + \left(CH \sin(180 - \theta) \pm \frac{HH}{2} \right)^2}} \right\}$$

avec :

$$\theta = \widehat{\Delta HCH}; C_1C_2 = \sqrt{r_0^2 - (OC \sin \theta/2)^2} + OC$$

c'est-à-dire pour nos trois modèles : $E_1 = -3,40 \cdot 10^{-13}$ erg ; $E_2 = -6,36 \cdot 10^{-13}$ erg ; $E_3 = -3,82 \cdot 10^{-13}$ erg.

Afin de comparer les différents résultats obtenus dans ce paragraphe, nous les avons portés sur la figure 9, où nous avons mis en ordonnées les énergies et en abscisses les « longueurs du dipole », $l = OM - x$, c'est-à-dire la distance entre M, centre de gravité des charges positives et C centre de gravité des charges négatives. l est compris entre deux limites, une valeur maximum $MO = 0,590 \text{ \AA}$ et une valeur minimum, $0,194 \text{ \AA}$, car on ne peut avoir $e' > e$. On voit immédiatement, que ce sont les positions 7 et 8 pour lesquelles l'énergie est la plus basse, ce sont donc elles qui seront réalisées dans la nature en des proportions dépendant du modèle exact.

On voit aussi qu'il n'existe aucune position pour laquelle deux molécules d'eau s'associent pour former un complexe plus ou moins rigide, en saturant mutuellement leurs forces

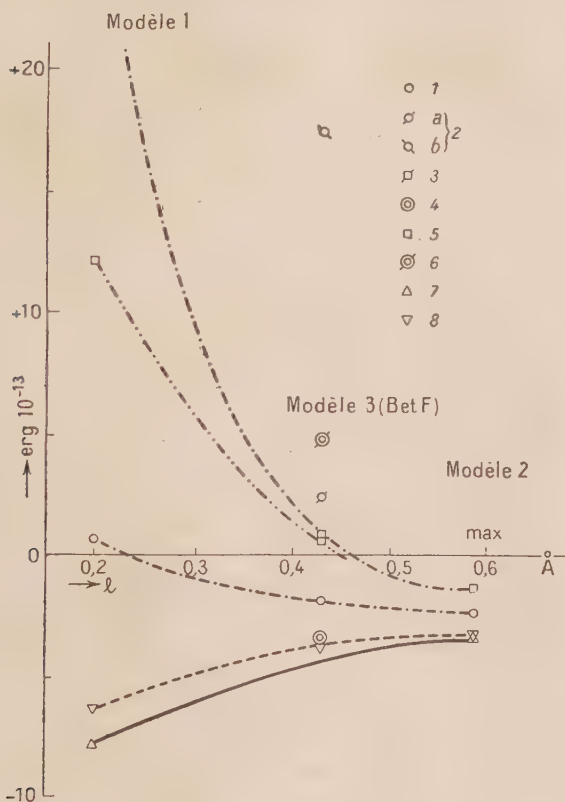


Fig. 9.

électrostatiques, comme le font par exemple les acides de la série grasse. L'existence des molécules du type $(\text{H}^2\text{O})^2$ est tout au moins fort improbable.

4. Structure intermoléculaire de l'eau. — Nous voulons maintenant tenter d'examiner, en nous appuyant sur des

considérations de plausibilité, quelle sera la configuration de plusieurs molécules dans l'eau liquide, abstraction faite du mouvement thermique. Nous fonderons nos raisonnements sur les résultats obtenus dans le paragraphe précédent.

La symétrie de la molécule nous suggère qu'il est possible d'arranger dans un même plan trois molécules autour de chacune d'elles réalisant, pour chaque paire, la position 7 ou 8. On trouve facilement que l'énergie totale de ces quatre molécules (en négligeant les interactions avec les voisins seconds) est de $11,4 \cdot 10^{-13}$ erg. Mais dans ce cas, l'adjonction des plans voisins ne peut se faire sans surmonter une répulsion. De plus en réalité il est impossible de couvrir un plan uniformément par des molécules en position 7 ou 8 ⁽¹⁾.

Il est également impossible de placer six molécules autour de la molécule centrale en position 7 ou 8 sans introduire de répulsion. Par contre, on peut disposer dans l'espace quatre molécules autour de la molécule centrale de sorte que toutes se trouvent dans la position 7-8, ou à peu près : partons de la molécule centrale ($O_1H_{11}H_{12}$) dont le centre des charges négatives est en C_1 . La molécule 2 a son centre négatif C_2 sur la droite C_1H_{11} , son plan coupe celui de la molécule centrale 1 suivant une droite perpendiculaire à C_1H_{11} et fait avec lui un angle de 120° , les deux droites C_2H_{21} et C_2H_{22} étant dirigées vers le haut. La molécule 3 est placée de même par

(¹) Une autre configuration d'énergie minimum importante est la configuration 4 ($-3,6 \cdot 10^{-13}$ erg p. paire). Elle conduirait à un empilement hexagonal dense (chaque molécule étant entourée par quatre molécules en position 4 et par deux molécules en position 1). Quoiqu'occupant un volume moindre, elle est désavantagée par rapport à la configuration que nous avons choisie par le fait que tous *les voisins seconds se repoussent*. Elle peut néanmoins devenir la configuration la plus stable si par une forte pression on obligeait l'eau à diminuer beaucoup son volume. Il n'est pas impossible que cette configuration corresponde à une des espèces de glace connues.

rapport à C_1H_{12} mais ses deux hydrogènes sont placés vers le bas. Enfin la molécule 1 se situe par rapport aux molécules 4 et 5 comme 2 et 3 le font par rapport à elle-même. Ceci donne au total un édifice qui ressemble à un tétraèdre centré, les sommets et le centre du tétraèdre étant occupés par C_2, C_3, C_4, C_5 et C_1 (fig. 10). Le calcul est aussi simple en principe que pour les positions traitées dans le § précédent, mais plus long. C'est pourquoi nous l'avons effectué seule-

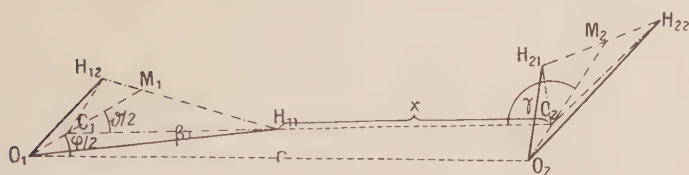


Fig 10.

ment pour le modèle 3 (formule 12, p. 77). On trouve que l'énergie d'interaction entre les quatre molécules situées aux sommets du tétraèdre et la cinquième au centre est de $-14,4 \cdot 10^{-13}$ erg. L'interaction (répulsion) des voisins seconds est notablement abaissée par rapport au cas où les quatre molécules sont dans le même plan. Il est donc fort probable que c'est cette configuration de cinq molécules, que l'on trouvera en fait ⁽¹⁾. Or c'est réellement la structure déduite

⁽¹⁾ Nous avons supposé dans notre calcul que les forces de « dispersion » et de polarisation n'influent pas sur la structure, c'est-à-dire que l'ellipsoïde de polarisabilité peut être remplacé par une sphère. L'effet Kerr de la vapeur d'eau, qui nous permettrait d'évaluer l'approximation de cette hypothèse (Stuart(149)) n'est pas encore mesuré. La seule molécule analogue à l'eau dont on connaît les axes de polarisabilité, H_2S , a une excentricité très faible :

$$b^1 = 42,0 \cdot 10^{-25}$$

$$b^2 = 32,1 \cdot 10^{-25}$$

$$b^3 = 39,3 \cdot 10^{-25}$$

voir aussi (139), p. 170. Nous voyons aussi que la note 1 de la page 60, sur l'hypothèse d'une polarisabilité isotrope pour le calcul de l'énergie est justifiée par la configuration moléculaire envisagée.

par Bernal et Fowler (114) de la diffraction des rayons X ⁽¹⁾.

Nous pensons avoir étayé par le calcul cette analyse et par suite l'hypothèse d'une structure quasi-cristalline.

5. Rotation d'une molécule de l'eau dans le champ de ses voisins. — Il nous a paru intéressant de voir quelle énergie doit avoir une molécule pour tourner librement dans le champ de ses quatre voisins. Nous disons qu'il y a rotation libre quand l'agitation thermique permet d'effectuer un tour complet. A cause de la longueur des calculs nous avons apporté deux simplifications : a) en général nous n'avons calculé que les positions d'attractions et de répulsion extrêmes, c'est-à-dire la hauteur de la barrière de potentiel à franchir. b) Dans un cas, le premier, nous avons considéré seulement deux molécules dans un même plan, l'inclinaison des plans changeant peu l'ordre de grandeur des énergies, mais compliquent les calculs.

1° La rotation s'effectue dans le plan de deux molécules, la molécule 1 restant fixe, et la molécule 2 tournant autour de son centre de gravité. La position initiale est la position 7. L'énergie potentielle électrostatique en fonction de l'angle α de la molécule avec son orientation initiale est donnée par l'expression :

$$(11) \quad \left\{ \begin{aligned} E = e'^2 & \left\{ \frac{2}{\sqrt{K_1 + K_2 \cos \alpha}} + \frac{4}{\sqrt{K_3 + K_4 \cos \alpha'}} \right. \\ & - \frac{2}{\sqrt{K_5 + 2CS[ac \cos \alpha - d \cos(\alpha - \theta)]}} + \frac{1}{\sqrt{K_6 + 2(a-d)\chi(\alpha)}} \\ & - \frac{2}{\sqrt{K_7 + 2a\chi(\alpha)}} + \frac{1}{\sqrt{K_8 + 2(a-d)\eta(\alpha)}} - \frac{2}{\sqrt{K_7 + 2a\eta(\alpha)}} \\ & + \frac{1}{\sqrt{K_9 + 2a\chi(\alpha) - 2d^2 \cos\left(\alpha - \frac{\theta}{2}\right) - 2dCS \cos(\alpha - \theta)}} \\ & \left. + \frac{1}{\sqrt{K_9 + 2a\eta(\alpha) - 2d^2 \cos\left(\alpha - \frac{3}{2}\theta\right) - 2dCS \cos(\alpha - \theta)}} \right\} \end{aligned} \right.$$

(1) Résultat ne contredisant pas celui de Katzof (140), par contre très différent de celui de Kinsey et Sponsler (141).

où a = distance de C_1 , centre des charges négatives de la molécule 1, à S_2 centre de gravité de la molécule 2.

θ = l'angle $\widehat{HCH} = 121^{\circ}32'$; $d = CH$ = distance du centre des charges négatives au noyau d'hydrogène; CS = distance du centre de gravité et du centre des charges négatives d'une même molécule;

$$K_1 = a^2 + CS^2 + d^2 - 2ad; K_2 = 2CS(a - d); K_3 = a^2 + CS^2.$$

$$K_4 = 2aCS; K_5 = a^2 + CS^2 + d^2 - 2ad \cos \theta.$$

$$\left. \begin{aligned} K_6 &= a^2 + CS^2 + 2d^2 - 2ad \\ &\quad + 2dCS \cos \frac{\theta}{2} \\ K_7 &= a^2 + CS^2 + d^2 \\ &\quad + 2dCS \cos \frac{\theta}{2} \\ K_8 &= a^2 + CS^2 + 2d^2 \\ &\quad + 2dCS \cos \frac{\theta}{2} \end{aligned} \right| \begin{aligned} \chi(\alpha) &= CS \cos \alpha \\ &\quad + d \cos \left(\alpha + \frac{\theta}{2} \right). \\ \eta(\alpha) &= CS \cos \alpha \\ &\quad + d \cos \left(\alpha - \frac{\theta}{2} \right). \end{aligned}$$

Nous avons calculé l'énergie potentielle, pour trois distances différentes r , des molécules dans leur position d'équilibre les noyaux d'oxygène étant à 2,76; 3,08 et 3,58 Å, pour 14 valeurs différentes de α . Le résultat de ces calculs est représenté dans la figure 11, où nous avons porté en abscisses les différentes valeurs de l'angle et en ordonnées les valeurs de l'énergie potentielle correspondante. Celle-ci est égale à la somme des énergies électrostatique, de dispersion et de répulsion. Le centre de gravité des masses ne se confondant pas avec le noyau d'oxygène, que nous considérons comme centre de forces de « dispersion » et de répulsion, ces énergies s'écrivent :

$$\begin{aligned}
 -\frac{A}{r^6} &= \frac{-A}{\left[K_r - 2aOS \cos \alpha - 2OCOS \cos \left(\frac{\theta}{2} - \alpha \right) \right]^3} \quad \left| \begin{aligned} K_r &= a^2 + OC^2 + OS^2 \\ &+ 2aOC \cos \frac{\theta}{2} . \end{aligned} \right. \\
 \text{et :} & \\
 +\frac{B}{r^n} &= \frac{+B}{\left[K_r - 2aOS \cos \alpha - 2OCOS \cos \left(\frac{\theta}{2} - \alpha \right) \right]^{n/2}} \quad (1)
 \end{aligned}$$

Pour pouvoir comparer l'énergie nécessaire à la rotation libre à d'autres énergies, nous l'avons calculée par mol, c'est-à-dire pour $3 \cdot 03 \cdot 10^{23}$ paires de molécules. Nous voyons que l'énergie nécessaire pour que la molécule 2 effectue la rotation considérée dans le champ de la molécule 1 est très élevée, 9 Kcal. Nous discuterons tout à l'heure la signification de cette valeur. On peut tirer de la figure 11 quelques conséquences intéressantes : 1^o tandis que l'énergie nécessaire pour effectuer une rotation complète est extrêmement grande, l'énergie de libration même pour des angles assez importants avec la direction de l'énergie potentielle minimum, est très petite, environ 1 Kcal pour 60°.

b) L'énergie nécessaire pour la rotation libre décroît très rapidement avec la distance comme $r^{-4,5}$; cette décroissance n'est pourtant pas assez rapide pour permettre à une molécule d'effectuer dans le liquide une rotation en deux temps (éloignement, suivi de rotation), processus exigeant beaucoup moins d'énergie que la rotation sur place, les distances nécessaires étant beaucoup plus grandes que les distances moyennes dans le liquide. Par contre, dans le gaz, les molécules peuvent tourner librement, leur « association » est peu probable. Cette différence : libration dans le liquide, rotation libre dans le gaz, entraîne une différence notable entre les constantes de l'équation d'état.

2^o Même hypothèse : la rotation s'effectue dans le plan des

(1) La valeur de B sera donnée plus bas.

deux molécules, mais c'est la molécule 2 qui reste sur place et la molécule 1 qui tourne. Nous avons vu (p. 69) que le maximum de répulsion est donné par la configuration 2a. Le calcul donne, par mol, une barrière de 4,3 Kcal. et une courbe analogue à 11.

Pour évaluer l'ordre de grandeur de l'énergie nécessaire

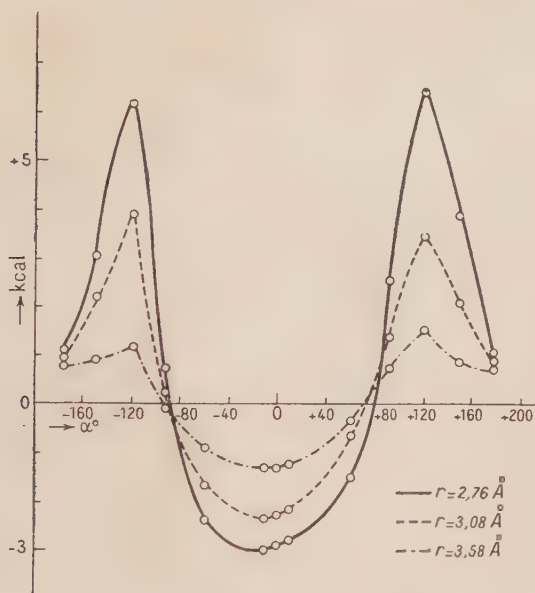


Fig. 11.

pour effectuer une rotation dans le champ des quatre molécules environnantes, il faut se rendre compte que chaque molécule est deux fois « molécule 1 » et deux fois « molécule 2 ». En superposant les quatre courbes on trouve la courbe 1,2 de la figure 12 (Nous négligeons les termes de « dispersion » et de répulsion qui varient très peu au cours d'une rotation). On voit que l'énergie nécessaire pour effectuer cette rotation est extrêmement élevée, environ 22 Kcal ; l'inclinaison dans la configuration réelle de 5 molécules ne

peut modifier son ordre de grandeur. Cette rotation ne peut donc pas se faire dans l'eau liquide à la température ordinaire.

3° L'énergie nécessaire pour qu'une molécule possède une rotation libre autour de l'axe d'inertie situé dans le plan de la molécule et perpendiculaire à l'axe de symétrie, est repré-

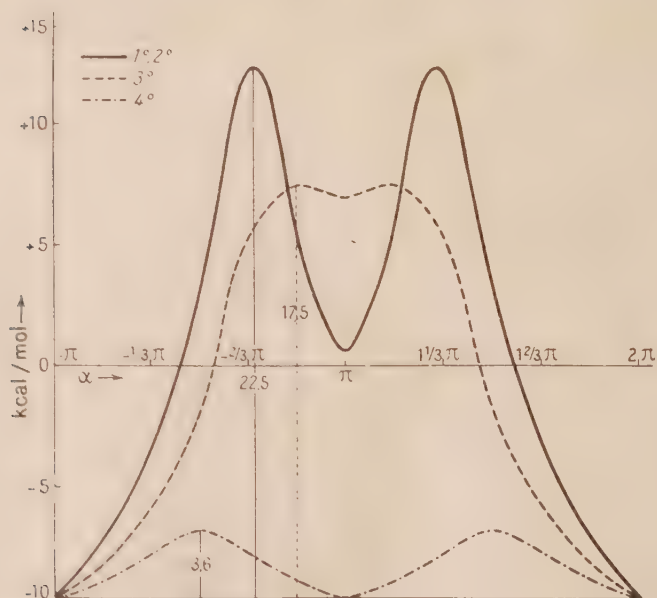


Fig. 12.

sentée par la courbe 3 de la figure 12. Cette courbe a été calculée pour la position des deux molécules dans le même plan et corrigée après coup pour la configuration réelle. On trouve une barrière de ≈ 17 Kcal. Cette rotation est donc, aux températures habituelles, aussi impossible que la précédente. Il n'existe que des librations.

4° Par contre l'énergie nécessaire à la rotation autour de l'axe de symétrie de la molécule est plus basse : on trouve

pour la molécule centrale une énergie de l'ordre de 3 Kcal par mol (courbe 4). Cette rotation est possible à la température ordinaire. Nous croyons que le point de transformation de l'eau que nous avons trouvé vers 40° C. correspond à l'apparition de cette rotation, qui remplace une libration, probablement de faible fréquence correspondant peut-être à la bande 60 cm⁻¹ trouvée par Bolla. Il n'est pas impossible que cette rotation, qui diminue l'importance du terme d'attraction tétrapolaire, produise les changements dans les propriétés de l'eau observés vers cette température.

6. Calcul de l'énergie d'évaporation. — Bernal et Fowler (114) ont calculé l'énergie d'évaporation correspondant à leur modèle de la structure de l'eau liquide. Nous avons repris leur calcul, qui est analogue à celui des fréquences de vibration et de libration en modifiant légèrement le modèle de ces auteurs.

a) L'énergie électrique relative de deux molécules d'eau faisant partie d'un groupe de cinq molécules en configuration d'énergie minimum s'écrit, en désignant par $x = H_{11}C_2$ la distance du noyau d'hydrogène d'une molécule au centre des charges négatives de l'autre (fig. 8,8).

$$E = e'^2 \left\{ -\frac{2}{x} + \frac{4}{x + K_1} - \frac{2}{\sqrt{x^2 + 2xK_2 + K_3}} + \frac{2}{\sqrt{x^2 + 2xK_4 + K_5}} \right. \\ \left. - \frac{4}{\sqrt{x^2 + 2xK_6 + K_7}} + \frac{1}{\sqrt{x^2 + 2xK_8 + K_9}} + \frac{1}{\sqrt{x^2 + 2xK_{10} + K_{11}}} \right\} \quad (12)$$

x est lié à la distance r des noyaux d'oxygène de deux molécules voisines par la relation :

$$r^2 = x^2 + 2x(OH \cos \beta - OC \cos \gamma) + OH^2 + OC^2 \\ - 2OH \cdot OC \cos \beta \cos \gamma$$

180° - γ = l'angle des plans des deux molécules.

les constantes K^i sont :

$$K_1 = CH; K_2 = HH \cos \left(90^\circ - \frac{\theta}{2} \right); K_3 = HH^2.$$

$$K_4 = CM \cos \gamma; K_5 = CM^2 + \left(\frac{HH}{2} \right)^2.$$

$$K_6 = CM \cos \gamma + CH.$$

$$K_7 = CM^2 + CH^2 + \left(\frac{HH}{2} \right)^2 + 2 CH CM \cos \gamma.$$

$$K_8 = CM \cos \gamma + HH \cos \left(90^\circ - \frac{\theta}{2} \right).$$

$$K_9 = CM^2 + HH^2 (1,250 + \sin \left(90^\circ - \frac{\theta}{2} \right)) \\ + 2HH CM \cos \gamma \cos \left(90^\circ - \frac{\theta}{2} \right).$$

$$K_{10} = CM^2 + 2HH CM \cos \gamma \cos \left(90^\circ - \frac{\theta}{2} \right) \\ + HH^2 \left[(1,250 - \sin \left(90^\circ - \frac{\theta}{2} \right)) \right].$$

Toutes les grandeurs étant connues, nous trouvons pour la distance $r = 2,76 \text{ \AA}$, $E = -3,61 \cdot 10^{-13} \text{ erg}$. En remarquant que chaque molécule a quatre voisins directs, nous obtenons finalement $10,40 \text{ Kcal par mol}$.

b) L'interaction S entre les « voisins seconds » donne d'après Bernal et Fowler une série de termes de différents signes, dont le total est $+1,1 \text{ Kcal}$., valeur que nos estimations ont confirmé.

c) Les forces de dispersion donnent d'après la formule de Slater (6b), pour $r = 2,76 \text{ \AA}$, $\frac{A}{r^6} = -1,42 \cdot 10^{-13} \text{ erg par paire}$, soit $4,12 \text{ Kcal par mol}$. L'influence des voisins seconds, qui contribuent tous à l'attraction, devrait se traduire par une augmentation de ce nombre d'environ 15 0/0, au total donc $-4,8 \text{ Kcal}$.

d) Les forces de polarisation donnent environ $P = 0,8 \text{ Kcal par mol}$. (1).

(1) Calculée d'après la formule sommaire :

$$P = \frac{2(\mu \cos \theta/2)^2 \alpha}{r^6}.$$

e) De ces termes il faut déduire l'énergie de répulsion dont nous connaissons la puissance n . On déduit B de la formule 8b. En nous bornant aux forces électrostatiques et aux forces de dispersion, nous trouvons par paire une énergie répulsive $+ 1,47 \cdot 10^{-13}$ erg, soit $+ 4,3$ Kcal par mol.

f) Pour l'énergie d'évaporation

$$\lambda = -E(r_0) + S - \frac{A}{r_0^6} - P + \frac{B}{r_0^{46}}$$

nous obtenons donc $-10,5 - 4,8 - 0,7 + 4,3 + 1,1 = -10,6$ Kcal. La valeur expérimentale, extrapolée par Bernal et Fowler au zéro absolu (ce qui permet d'éliminer les énergies cinétiques), est de $-11,8$ Kcal., auxquelles il faut ajouter environ 1 Kcal. p^{r_0} venant de l'énergie au zéro absolu. On voit que l'accord est satisfaisant, surtout si l'on tient compte du fait qu'un léger déplacement du centre des charges négatives, peut augmenter considérablement la valeur calculée. On peut affirmer avec Bernal et Fowler que les forces que nous avons énumérées et calculées sont les seules qui jouent un rôle dans les liquides. Toute hypothèse tendant à introduire des forces d'autres types, par exemple des forces chimiques ou des « forces de perturbation par agglomération » (Kudar (143)), est dénuée de fondement.

7. Fréquence de vibration. — Comme dans le spectre Raman les fréquences symétriques sont les plus intenses, nous devons nous attendre à observer dans le spectre de l'eau la fréquence correspondant à la déformation symétrique du tétraèdre formé par cinq molécules d'eau, où les quatre molécules attachées à une molécule centrale oscillent vers celle-ci. Schæffler (144) a calculé cette fréquence pour le cas général. Il trouve :

$$4\pi^2 \omega_0^2 c^2 = \frac{k}{m} \left(1 + 4 \frac{k'}{k} \right).$$

Le second terme correspond à l'interaction des « voisins seconds » ; à l'approximation de nos calculs on peut le négliger et l'on obtient, en cm :

$$\omega_0 = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

m = masse résultante, k = la dérivée seconde de l'énergie potentielle par rapport à la coordonnée normale x qui décrit la vibration :

$$k = \frac{d^2U}{dx^2}.$$

a) On obtient une limite inférieure de cette fréquence en considérant une molécule « périphérique » vibrant dans le champ de la molécule centrale en système isolé du reste du liquide. On obtient dans ce cas, en introduisant les termes calculés au paragraphe précédent :

$$\begin{aligned} k_{\min} &= -E''_{(x)} - \frac{d^2ar^{-5}}{dx^2} + \frac{d^2br^{-16}}{dx^2} \\ &= [-8,9 \cdot 10^3 - 7,4 \cdot 10^5 + 50,1 \cdot 10^3] \frac{\text{dyne}}{\text{cm}} \\ &= 33,8 \cdot 10^3 \frac{\text{dyne}}{\text{cm}} \\ m &= \frac{18}{6,06 \cdot 10^{23}}, \end{aligned}$$

d'où la fréquence $\omega_{\min} = 180 \text{ cm}^{-1}$.

b) Une limite supérieure de cette fréquence peut être évaluée si l'on tient compte des molécules entourant la molécule « périphérique » et pour lesquelles elle est elle-même « molécule centrale ». Il faut donc tenir compte de l'action composante de ces molécules dans la direction de vibration. On trouve :

$$k_{\max} = k_{\min} \left(1 + \frac{3}{2} \right), \quad \omega_{\max} = 280 \text{ cm}^{-1}.$$

Les fréquences ainsi calculées se rapportent au liquide au zéro absolu. L'agitation thermique, en déformant la

structure réticulaire du liquide, fait apparaître d'une part toutes les fréquences intermédiaires et diminue d'autre part les valeurs absolues des fréquences extrêmes.

L'expérience nous donne une bande allant de 152 à $225 \cdot \text{cm}^{-1}$. L'accord entre la fréquence calculée et la fréquence observée est satisfaisant ⁽¹⁾ ⁽²⁾ ⁽³⁾.

8. Fréquence de libration. — Nous avons établi p. 72 la forme du potentiel électrostatique en fonction de l'angle formé par les deux molécules situées dans le même plan. On peut maintenant essayer d'en déduire l'ordre de grandeur de la fréquence de libration qui en résulte. Soulignons que dans ce cas nous ne pouvons faire qu'un calcul grossier, le potentiel étant celui de la configuration plane de deux molécules. En dérivant deux fois l'énergie potentielle par rapport à α , on trouve facilement une formule trop longue pour être reproduite ici et qui donne finalement, en introduisant les valeurs numériques : $U''_{\alpha} = 2,4 \cdot 10^{-13} \text{ erg}$.

D'autre part, si l'on calcule la dérivée seconde de l'énergie par rapport à la déviation β de la molécule 1 de sa position d'énergie minimum on trouve : $U''_{\beta} \approx 14,9 \cdot 10^{-13} \text{ erg}$.

Le moment d'inertie correspondant à la rotation de la molécule dans son propre plan est d'après Mecke (51) :

$$I_c = 2,98 \cdot 10^{-40} \text{ g.}/\text{cm}^2$$

⁽¹⁾ Signalons l'énorme prédominance du terme provenant de la répulsion dans l'expression de k . Elle est due au fait que la puissance de répulsion est beaucoup plus élevée que les puissances des autres termes entrant dans cette expression ; on serait presque conduit à dire que la fréquence de vibration moléculaire est régie par l'inélasticité des voisins, par leur « impénétrabilité ». C'est pourquoi nous avons mis un certain soin à évaluer la valeur numérique de n .

⁽²⁾ Cette attribution a été confirmée entre temps par Cartwright (148) et Bauer et Magat (91).

⁽³⁾ Dans le cas d'un tétraèdre régulier cette fréquence ne devrait pas apparaître dans l'infrarouge. Le fait que Cartwright l'y trouve peut s'expliquer par une légère dissymétrie du tétraèdre.

Si l'on tient compte du fait que chaque molécule a quatre voisins et que la dérivée de l'énergie totale est $2U_x'' + 2U_y'' = 34,6 \cdot 10^{-12}$ erg on trouve comme fréquence de libration $\omega_l \approx 570$, pratiquement identique à la valeur calculée par Bernal et Famm (99) est en très bon accord avec l'expérience $\omega_l \approx 500 \text{ cm}^{-1}$.

Quant à la bande 700 cm^{-1} , son origine n'est pas encore claire. Elle doit provenir de la libration remplaçant la rotation autour de l'axe d'inertie située dans le plan de la molécule et perpendiculaire à l'axe de symétrie de celle-ci.

La dernière libration possible correspondrait à la bande de Bolla 60 cm^{-1} et se ferait autour de l'axe de symétrie de la molécule (Ch. VI, § 5. 4).

CONCLUSION

Dans la première partie de ce travail nous avons étudié le spectre Raman de l'eau ainsi que l'influence de la température et des électrolytes sur ce spectre. Une discussion des données sur le spectre infrarouge de l'eau déterminées par divers auteurs nous a permis d'identifier trois des fréquences observées avec les trois fréquences fondamentales de la molécule d'eau couplée avec les molécules environnantes. Une quatrième fréquence apparaissant au-dessus de 40° ($3\ 630$) paraît être due aux molécules possédant une rotation libre dans le liquide. Les autres fréquences (60 , 200 , 500 , 700 , $2\ 135$ et $4\ 023$) sont dues soit aux vibrations intermoléculaires, soit à la superposition de ces vibrations avec les vibrations intramoléculaires.

Dans la deuxième partie, nous avons montré qu'on peut construire un modèle raisonnable de l'eau liquide compatible avec la structure des molécules. D'autre part ce modèle nous permet de calculer correctement la chaleur d'évaporation de l'eau et d'évaluer les énergies nécessaires pour qu'une molécule puisse tourner librement dans le champ de ses voisines.

On constate que seule la rotation autour de l'axe de symétrie de la molécule est possible aux températures normales ; il est probable que l'apparition de cette rotation au-dessus de 40°C. conduit à la disparition de bandes discrètes de libration-vibration. Enfin on peut prévoir que la fréquence de vibration d'une molécule par rapport aux autres est de $180\text{--}280\text{ cm}^{-1}$, tandis que la libration dans le plan de la molécule est de l'ordre de $\approx 570\text{ cm}^{-1}$, en bon accord avec les fréquences observées de deux des bandes Raman.

Je suis heureux de pouvoir remercier ici M. Langevin de m'avoir accueilli dans son Laboratoire du Collège de France et d'avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires à ce travail.

Je tiens à remercier tout spécialement M. Ed. Bauer pour son constant encouragement, pour de nombreuses et très intéressantes discussions et les judicieuses critiques qui m'ont beaucoup aidé dans mon travail.

Je remercie les assistants MM. Courtines et Féry pour de nombreux conseils et tous mes camarades du Laboratoire dont l'atmosphère de communauté est si favorable à la recherche scientifique.

Je remercie le « Comité des Savants » pour la bourse qu'il m'a allouée et qui m'a donné la possibilité de continuer ces recherches.

BIBLIOGRAPHIE

1. I. R. RAO. — *Ind. Jour. Phys.*, **3** (1928), 131 ; *Nature*, **123** (1929), 87.
2. KOHLRAUSCH et DADIEU. — *Naturwissenschaften*, **16** (1929), 627.
3. GANESAN et VENKATESWAREN. — *Ind. Jour. Phys.*, **4** (1929), 236.
4. SPECCHIA. — *Nuovo Cimento*, **9** (1929), 389.
5. BRUNETTI et OLLANO. — *Rendiconti Lincei*, **12** (1930), 252.
6. SEGRÉ. — *Rendiconti Lincei*, **13** (1931), 959.
7. BOLLA. — *Nuovo Cimento*, **9** (1932), 290 ; **10** (1933), 101.
8. CABANNES et de RIOLS. — *C. R.*, **198** (1934), 30.
9. HATLEY et DIXON CALIHAN. — *Phys. Rev.*, **38** (1931), 909.
10. KINSEY. — *Phys. Rev.*, **34** (1929), 541.
- 10 a. ELLIS. — *Nature*, **123** (1929), 205.
11. GERLACH. — *Naturwissensch.*, **18** (1930), 68 ; *Phys. Zeit.*, **31** (1930), 695.
12. PRINGSHEIM et SCHLIVITCH. — *Zeit. f. Phys.*, **60** (1930), 581.
13. HULUBEI et CAUCHOIS. — *C. R.*, **192** (1930), 1640.
14. HULUBEI. — *C. R.*, **194** (1932), 1475.
15. MEYER. — *Phys. Zeit.*, **30** (1929), 170.
- 16 a. SILVEIRA. — *C. R.*, **195** (1932), 523 ; b) SILVEIRA et BAUER. — *C. R.*, **195** (1932), 416.
17. CABANNES et ROUSSET. — *Ann. de Phys.*, **19** (1933), 271.
18. MAGAT. — *A. C. R.*, **196** (1933), 1981 ; b) *Journal de Phys.* [7], **5** (1934), 347.
19. G. B. B. M. SUTHERLAND. — *Proc. Roy. Soc., A*, **141** (1933), 535.
20. RAO. — *Nature*, **125** (1930), 600.
21. CARRELLI, PRINGSHEIM et ROSEN. — *Zeit. f. Phys.*, **51** (1929), 511.
22. EMBIRIKOS. — *Phys. Zeit.*, **33** (1932), 946.
23. HOLLAEENDER et J. WILLIAMS. — *Phys. Rev.*, **34** (1929), 994.
24. HOLLAEENDER et J. WILLIAMS. — *Phys. Rev.*, **38** (1931), 1737.
25. RAO. — *Zeit. f. Phys.*, **90** (1934), 658.
- 25 a. KRISHNAN. — *Phil. Mag.*, **1** (1925), 697.
26. DAURE et KASTLER. — *C. R.*, **192** (1931), 1721.
27. JOHNSTON et WALKER. — *Phys. Rev.*, **39** (1932), 535.
28. RANK. — *Jour. of Chem. Phys.*, **1** (1933), 504.

29. RANK, LARSEN et BORDNER. — *J. of Chem. Phys.*, **2** (1934), 464.
30. WOOD. — *Phys. Rev.*, **45** (1934), 392.
31. WOOD. — *Phys. Rev.*, **36** (1930), 1421; *Phil. Mag.*, **6** (1928), 729.
32. RANK. — *J. Chem. Phys.*, **1** (1933), 504.
33. SILVEIRA. — *C. R.*, **194** (1932), 1336.
34. EPSTEIN et STEINER. — *Zeit. physikal. Chem.*, B. **26** (1934), 131.
35. SCHELLENBERG. — *Ann. der Physik* [5], **13** (1932), 249.
36. LÖNN. — *Zeit. f. Physik*, **75** (1932), 348.
37. RAO. — *Proc. Roy. Soc.*, A. **145** (1934), 489.
38. STEWART. — *Phys. Rev.*, **37** (1931), 4.
39. PLAZCEK. — *Proc. Amster. Acad.*, **33** (1930), 832.
40. RAMASWAMY. — *Ind. Jour. Phys.*, **5** (1930), 193.
41. E. H. L. MEYER. — *Physikal. Zeit.*, **32** (1931), 699.
42. NISI. — *Proc. Phys. Math. Soc. Japon* [3], **15** (1933), 114-124.
43. DENNISON. — *Rev. Mod. Phys.*, **3** (1931), 280.
44. FERMI. — *Zeit. f. Physik*, **71** (1931), 250.
45. PLAZECK. — *Zeit. f. Physik*, **70** (1931), 84; *Leipziger Vorträge*. (1931), p. 71.
46. CABANNES. — *Ann. de Physique*, **18** (1932), 285.
47. BORN et BRODY. — *Zeit. f. Physik*, **6** (1921), 140.
48. HETNER. — *Zeit. f. Physik*, **31** (1925), 273.
49. PLYLER. — *Phys. Rev.*, **39** (1932), 77.
50. ELLIS. — *Phil. Mag.* [7], **3**, 618; *Phys. Rev.*, **38** (1931), 582.
51. MECKE. — *Zeit. f. Physik*, **81** (1933), 313.
52. MECKE et BAUMANN. — *Ibid.*, 445.
53. FREUDENBERG et MECKE. — *Ibid.*, 465.
54. MAGAT. — *Comptes Rendus*, **197** (1933), 1216.
55. BONNER. — *Phys. Rev.* **46** (1934), 458.
56. WEIZEL. — *Z. f. Physik*, **88** (1934), 214.
57. EINSTEIN. — *Ann. der Physik* [4], **22** (1907), 180; NERNST. — *Grundlagen der neuen Wärmesatzes*, p. 61.
58. NERNST et K. WOHL. — *Zeit. f. techn. Phys.*, **10** (1929), 608.
59. GORDON. — *J. Phys. Chem.*, **2** (1934), 65, 549.
60. WOHL et V. ELBE. — *Z. physikal. Chemie*, B., **5** (1929), 241.
61. WOHL et MAGAT. — *Zeit. physikal. Chemie*, **19** (1932), 117.
62. MORSE. — *Phys. Rev.*, **34** (1929), 57.
63. BIRGE et SPONER. — *Phys. Rev.*, **28** (1926), 259.
64. BIRGE. — *Proc. National Acad.*, **14** (1928), 12.
65. HERZBERG. — *Zeit. f. physikal. Chemie*, **13** (1930), 189.
66. HABER et BONHOEFFER. — *Zeit. f. physikal. Chemie*, A., **137** (1928), 263.
67. FRERICHs. — *Phys. Rev.*, **36** (1930), 39.

68. V. HENRI — *Leipsiger Vorträge*, 1931, p. 131. Conférences à l'Institut H. Poincaré (1933).
69. KOHLRAUSCH. — *Smekal-Raman Effekt*.
70. SALANT et SANDOW. — *Phys. Rev.*, **37** (1931), 373.
71. COLLINS. — *Phys. Rev.* **26** (1925), 771 ; **36** (1930), 305.
72. STANFIELD. — *Zeit. f. Physik*, **74** (1932), 460.
73. RUBENS et LADENBURG. — *Verh. d. Deutsch. Physikal. Ges.*, **11** (1909), 16.
74. ELLIS. — *Phys. Rev.*, **38** (1931), 693.
75. BODE. — *Ann. d. Physik*, **30** (1909), 326.
76. PLYLER et CRAVEN. — *J. of Chem. Phys.*, **2** (1934), 303.
77. E. L. KINSEY. — *Phys. Rev.*, **34** (1929), 541.
78. SAUNDERS. — *John Hopkins Univ. Circ.* (1899), n° 140.
79. PLYLER. — *J. optical Soc. Am.*, **9** (1924), 545.
80. MC. LENNAN, RUEDY et A. C. BURTON. — *Proc. Roy. Soc., A.*, **120** (1928), 296.
81. LANGE et SCHUSTERIUS. — *Zeit. phys. Chem., A.*, **159** (1932), 303.
82. FREYMAN. — *Annales de Physique*, **20** (1933), 243.
83. ERRERA. — *Conférence Chaire Franqui* (1935) ; *b) Journ. de Physique* (1935), **6**, 154, 281.
84. MECKE. — *Zeit. f. phys. Chemie, B.*, **16** (1932), 407.
85. SUHRMANN et BREYER. — *Zeit. physikal. Chem., A.*, **20** (1933), 17.
86. PLAZCEK. — *Handbuch der Radiologie VI*, 2^e édition (1934), p. 271.
87. CABANNES. — *Trans. Far. Soc.*, **25** (1929), 813 ; CABANNES et ROCARD. — *J. de Physique*, **10** (1929), 52.
88. PLAZCEK et TELLER. — *Zeit. f. Physik*, **81** (1933), 209, 839.
89. KASTLER. — *Comptes rendus*, **192** (1931), 103.
90. J. W. ELLIS et SORGE. — *Journ. Chem. Phys.*, **2** (1934), 559.
91. BAUER et MAGAT. — *Comptes rendus*, **201** (1935), 667.
92. COLLINS. — *Phys. Rev.*, **35** (1930), 1433 ; **36** (1930), 305.
93. BRIDGMAN. — *Proc. Amer. Acad.*, **60** (1925), 385 ; **61** (1926), 57.
94. H. MEYER. — *Ann. der Physik*, **5** (1930), 701.
95. FERMI. — *Mem. Accad. Ital. Classe Sci. fisich. Mat. nat.* **3 Fisica**, n° 3 (1932).
96. LINDEMANN. — *Phys. Zeit.*, **11** (1910), 609.
97. EINSTEIN. — *Annalen d. Physik* [4], **35** (1911), 689.
98. GRUNEISEN. — *Annalen d. Physik* [4], **39** (1912), 257.
99. BERNAL et TAMM. — *Nature*, **135** (1935), 229.
100. DEBYE. — *Physikal. Zeit.*, **21** (1920) 178 ; **22** (1921), 302.
101. O. HERZOG et KUDAR. — *Zeit. f. Phys.*, **80** (1933), 217 ; *Phys. Zeit.*, **35** (1934), 437.
102. JOWETT. — *Phil. Mag.* [7], **8** (1928), 1059.

103. NERNST. — *Sitzungsber. der preuss. Akad. d. Wiss.*, **20**, XII, (1906).
104. KEESOM. — *Leid. Comm.*, 184 b).
105. KEESOM. — *Leid. Comm. Suppl.*, 61 b.
106. SIMON. — *Zeit. f. anorg. und allg. Chemie*, **203** (1931), 219.
107. DEBYE. — *Physikal. Zeit.*, **31** (1936), 348 ; D. et MENKE. — *Ibid.*, **31** (1930), 797.
108. NOLL. — *Phys. Rev.*, **42** (1932), 336.
109. ZERNICKE et PRINS. — *Zeit. f. Physik*, **111** (1927), 184.
110. BRIEGLEB. — *Zeit. f. physikal. Chemie*, B. **14** (1931), 97 ; **16** (1932), 249.
111. L. BRILLOUIN. — *Thèses, Paris. Ann. de l'Ecole Normale*, **37**, 367, 1930.
112. GROSS et VUKS. — *Nature* **135** (1935), 100.
113. DEBYE. — *Physikal. Zeit.*, **36** (1935).
114. BERNAL et FOWLER. — *Jour. Chem. Phys.*, **1** (1933), 515.
115. BOER et VAN ARKEL. — *Chemische Bindung*.
116. M. BRILLOUIN. — *H. Conseil de Phys. Solvay* (1913).
117. K. WOHL. — *Zeit. f. physikal. Chem*, **133** (1928), 305 ; B. **2** (1929), 77.
118. A. H. STUART. — *Z. f. Physik*, **51** (1928), 490.
119. MAGAT. — *Zeit. f. Elektrochemie*, **38** (1932), 619.
120. F. LONDON. — *Z. physikal. Chemie*, B, **11** (1930), 222 ; *Z. Physik*, **63** (1930), 245.
121. SLATER et KIRKWOOD. — *Phys. Rev* [2], **37** (1931), 682.
122. K. WOHL. — *Zeit. physikal. Chem.*, Bodensteinbaud, 807 (1891) ; B., **14** (1931), 36.
123. BRIEGLEB. — *Zeit. Physik Chemie*, B., **23** (1933), 105.
124. EKSTEIN et MAGAT. — *Comptes rendus*, **199** (1934), 264.
125. PLACZEK et van WIJK. — *Z. f. Physik*, **67**, 582, 1931.
126. BORN et J. MAYER. — *Zt. f. Physik*, **75** (1932), 1.
127. BORN. — *Enzyklopedie math. Wissen. Atomtheorie des fester Zustandes*.
128. HUND. — *Zeit. f. Physik*, **34** (1925), 833.
129. KIRKWOOD. — *Physikal. Zeit*, **33** (1932), 259.
130. SLATER. — *Phys. Rev.*, **23** (1924), 488.
131. HOJENDAHL. — *Leipziger Vorträge* (1929), 114.
132. LENNARD-JONES et TAYLOR. — *Proc. Roy.*, A, **109** (1925), p. 476.
133. LENNARD-JONES. — *Proc. Roy. Soc.*, A., **109** (1925), 584 ; *Proc. Phys. Soc.* **43** (1931), 461.
134. MAGAT. — *Zeit. f. physikal. Chemie*, B., **16** (1932), 1.
135. BORN et LANDÉ. — *Verh. d. Deutsch. Phys. Ges.*, **20** (1918), 210.
136. SÆNGER et STEIGER. — *Helv. Phys. Acta*, **1** (1928), 369.
137. BRAUNE et LINKE. — *Zeit. f. physikal. Chemie*, **148** (1930), 195.

138. AMAGAT. — *Ann. chim. phys.* [6], **29** (1893), 68, 505.
139. STUART. — *Erg. d. exacten Naturwissenschaften*, **10** (1931), 159.
140. KATZOFF. — *Journ. Chem. Phys.*, **2** (1934), 841.
141. KINSEY et SPONSLER. — *Proc. Phys. Soc.*, **45** (1933), 768.
142. ROENTGEN. — *Landolt. Börnstein*.
143. KUDAR. — *Physik Zeit.*, **35** (1934), 560.
144. Cl. SCHÆFER — *Zeit. f. Phys.*, **60** (1930), 586.
145. BRESTER. — *Z. f. Physik*, **24** (1924), 324.
146. CLUSIUS et BARTHOLOMÉ. — *Naturw*, **22** (1934), 420.
147. C. M. CARTWRIGHT. — *Nature*, **135**, 872 ; **136** (1935), 181.
148. BOLLA. — *Nuovo Cimento*, **12** (1935), 243.
-

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Détermination des moments électriques
moléculaires.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 16 novembre 1935.

Pour le Doyen de la Faculté des Sciences,

L'Assesseur,

J. PERRIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

